

# PHOSPHOR- UND ARSENINDUZIERTES GITTER BEIM BOR

Peter Rauh

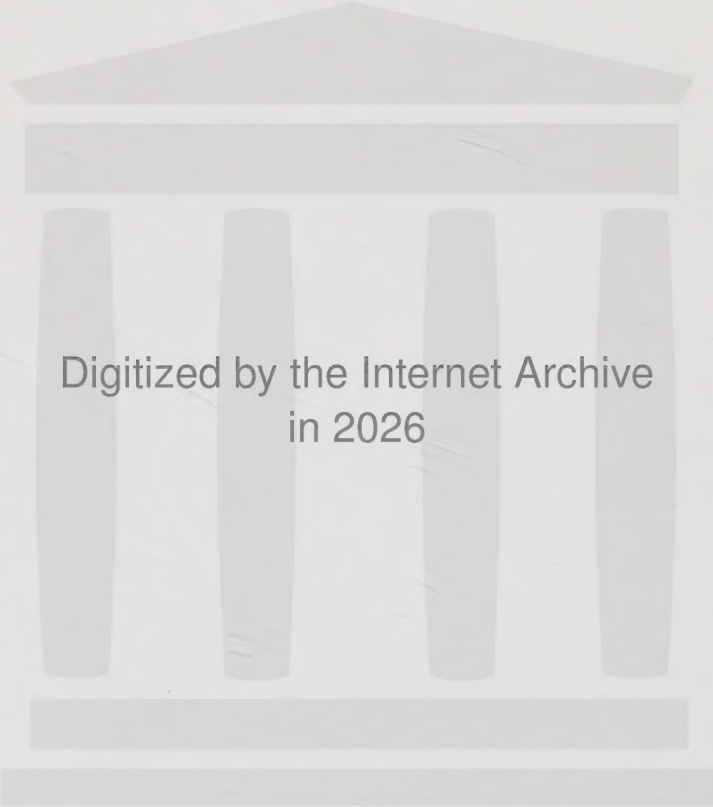
---

1974

---







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41551922\\_0026](https://archive.org/details/IA41551922_0026)

PHOSPHOR- UND ARSENINDUZIERTE GITTER BEIM BOR

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie und Pharmazie  
der Ludwigs-Maximilians-Universität München



vorgelegt von

Peter Rauh

München 1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1974

Für Amelia und Julia



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von  
Oktober 1970 bis Mai 1974 am Institut für  
Anorganische Chemie der Universität München  
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

durchgeführt. Meinem Lehrer möchte ich an dieser  
Stelle für viele Anregungen, seinen freundschaft-  
lichen Rat und sein stetiges Interesse danken.



## Inhaltsverzeichnis

|       |                                                                                                                                      |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|       | <u>Inhaltsübersicht</u> . . . . .                                                                                                    | IV |
| 1     | <u>Das Element Bor im dreidimensionalen Kristallverband</u>                                                                          | 1  |
| 2     | Beschreibung der bekannten Strukturtypen des elementaren Bors und seiner binären Verbindungen mit <u>Phosphor, Arsen und Antimon</u> | 5  |
| 2.1   | Das $\alpha$ -rhomboedrische Bor und das rhomboedrische Borcarbid . . . . .                                                          | 5  |
| 2.2   | Die $\beta$ -rhomboedrische Struktur . . . . .                                                                                       | 9  |
| 2.3   | Die I-tetragonale Struktur . . . . .                                                                                                 | 12 |
| 2.4   | Das System Bor-Phosphor . . . . .                                                                                                    | 14 |
| 2.5   | Das System Bor-Arsen . . . . .                                                                                                       | 18 |
| 2.6   | Das System Bor-Antimon . . . . .                                                                                                     | 20 |
| 3     | <u>Aufgabenstellung</u> . . . . .                                                                                                    | 21 |
| 4     | <u>Beschreibung der Ergebnisse der präparativen Arbeiten</u>                                                                         | 24 |
| 4.1   | Pyrolysen von Bor- und Phosphorhalogeniden . . . . .                                                                                 | 24 |
| 4.1.1 | Versuche bei 950 °C Substrattemperatur . . . . .                                                                                     | 24 |
| 4.1.2 | Versuche bei 1100-1200 °C Substrattemperatur . . . . .                                                                               | 28 |
| 4.1.3 | Versuche bei 1300-1500 °C Substrattemperatur . . . . .                                                                               | 32 |
| 4.1.4 | Versuche bei 1700-1900 °C Substrattemperatur . . . . .                                                                               | 38 |
| 4.1.5 | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                            | 42 |
| 4.2   | Pyrolysen von Bor- und Arsenhalogeniden . . . . .                                                                                    | 44 |
| 4.2.1 | Versuche mit hohem Arsengehalt im Gasgemisch . . . . .                                                                               | 44 |
| 4.2.2 | Versuche mit niedrigem Arsengehalt im Gasgemisch . . . . .                                                                           | 49 |
| 4.2.3 | Zusammenfassung . . . . .                                                                                                            | 53 |
| 4.3   | Pyrolysen von Bor- und Antimonhalogeniden . . . . .                                                                                  | 54 |
| 5     | <u>Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen</u>                                                                            | 57 |
| 5.1   | Die Bor-Phosphor-Phase . . . . .                                                                                                     | 58 |
| 5.1.1 | Verzwillingte Kristalle . . . . .                                                                                                    | 58 |

|       |                                                                                                                                                      |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.2 | Strukturaufklärung . . . . .                                                                                                                         | 60  |
| 5.1.3 | Beschreibung der Struktur . . . . .                                                                                                                  | 64  |
| 5.2   | Die Bor-Arsen-Phase . . . . .                                                                                                                        | 69  |
| 5.2.1 | Strukturaufklärung . . . . .                                                                                                                         | 69  |
| 5.2.2 | Beschreibung der Struktur . . . . .                                                                                                                  | 71  |
| 6     | <u>Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse</u> . .                                                                                             | 74  |
| 7     | <u>Die Versuchsaapparaturen und die Durchführung der Versuche</u>                                                                                    | 86  |
| 7.1   | Allgemeine Gesichtspunkte . . . . .                                                                                                                  | 86  |
| 7.2   | Apparatur zur Durchführung der Pyrolysen mit elektrischer Widerstandsheizung . . . . .                                                               | 88  |
| 7.3   | Verfahren und Apparatur zum Überziehen der Graphitscheiben mit Bornitrid . . . . .                                                                   | 90  |
| 7.4   | Apparatur und Durchführung der Pyrolysen mit Induktionsheizung. Substrate: Tantalscheiben oder vorgefertigte BN-überzogene Graphitscheiben . . . . . | 93  |
| 7.5   | Verfahren und Apparatur zum Überziehen des Graphitscheibchens mit BN und anschließender Pyrolyse der Halogenide ohne Unterbrechung . . . . .         | 95  |
| 8     | <u>Ausgangssubstanzen</u> . . . . .                                                                                                                  | 97  |
| 8.1   | Bortribromid . . . . .                                                                                                                               | 97  |
| 8.2   | Fremdatomhalogenide . . . . .                                                                                                                        | 98  |
| 8.3   | Weitere Ausgangsstoffe und Substratmaterialien . .                                                                                                   | 99  |
| 9     | <u>Verfahren zur Charakterisierung der Produkte</u> . . .                                                                                            | 99  |
| 9.1   | Untersuchungen mit dem Stereomikroskop . . . . .                                                                                                     | 99  |
| 9.2   | Dichtebestimmungen . . . . .                                                                                                                         | 100 |
| 9.3   | Analytische Untersuchungsverfahren . . . . .                                                                                                         | 100 |
| 9.4   | Röntgenographische Untersuchungsverfahren . . . .                                                                                                    | 101 |
| 9.4.1 | Pulveraufnahmen . . . . .                                                                                                                            | 101 |
| 9.4.2 | Einkristalluntersuchungen nach der Filmmethode . .                                                                                                   | 102 |
| 9.4.3 | Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer                                                                                                 | 104 |

|        |                                                                                             |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.5    | Rechnerische Verfahren . . . . .                                                            | 107 |
| 9.5.1  | Korrekturen der Reflexintensitäten . . . . .                                                | 107 |
| 9.5.2  | Patterson- und Fouriersynthesen . . . . .                                                   | 107 |
| 9.5.3  | Strukturverfeinerung . . . . .                                                              | 108 |
| 10     | <u>Die Versuchsparameter der einzelnen Pyrolysen</u> . .                                    | 110 |
| 10.1   | Pyrolysen von Bor- und Phosphorhalogeniden . . .                                            | 110 |
| 10.2   | Pyrolysen von Bor- und Arsenhalogeniden . . . .                                             | 112 |
| 10.3   | Pyrolysen von Bor- und Antimonhalogeniden . . .                                             | 114 |
| 11     | <u>Anhang</u> . . . . .                                                                     | 115 |
| 11.1   | Tabellen der beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten<br>( $F_c$ ) Strukturfaktoren . . . . . | 115 |
| 11.1.1 | Rhomboedrisches Borphosphid $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ . . .                                | 115 |
| 11.1.2 | Rhomboedrisches Borarsenid $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ . . .                                | 118 |
| 11.2   | Intensitäten, Theta- und d-Werte der dargestellten<br>Phasen . . . . .                      | 119 |
| 12     | <u>Literaturverzeichnis</u> . . . . .                                                       | 126 |



## Überblick

- a) Bei der gleichzeitigen Pyrolyse von Bortribromid und Phosphortribromid entstehen im Temperaturbereich von 950 bis 1900 °C bei Molverhältnissen im Gasgemisch  $\text{BBr}_3:\text{PBr}_3 = 20:1$  bis 1:1 borreiche Borphosphide. Die Produkte haben unterschiedlichen Phosphorgehalt in Abhängigkeit vom Molverhältnis, besitzen aber sämtlich den gleichen strukturellen Aufbau.
- b) Die gleichzeitige Pyrolyse von Bortribromid und Arsen-trichlorid ergibt im Temperaturbereich von 900 bis 1500 °C bei Molverhältnissen im Gasgemisch  $\text{BBr}_3:\text{AsCl}_3 = 1:4$  bis 4:1 borreiche Borarsenide. Die Produkte besitzen ebenfalls wechselnden Fremdatomgehalt bei gleichem strukturellen Aufbau.
- c) Die borreichen Borphosphide und -arsenide kristallisieren in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ; sie besitzen eine starke Tendenz zur Bildung von Kristallzwillingen. Die Struktur der beiden Phasen leitet sich von der des  $\alpha$ -rhomboedrischen Bors ab. Die Boratome sind zu leicht verzerrten  $\text{B}_{12}$ -Ikosaedern zusammengefaßt, die in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle zentriert sind. Auf der langen Rhomboederdiagonalen befinden sich in den Positionen 2(c) zwei Einzelatome. Der Fremdatomgehalt der Phasen reicht in keinem Fall aus, um die beiden Plätze vollständig mit Phosphor oder Arsen zu besetzen. Neben diesen Elementen befindet sich auch Bor auf dieser Punktlage. Die Position 1(b) im Zentrum der Elementarzelle ist nicht besetzt. Die Strukturaufklärung wurde an Einkristallen der kristallographischen Formeln  $\text{B}_{12}(\text{P}_{1,36}\text{B}_{0,64})$  und  $\text{B}_{12}(\text{As}_{1,77}\text{B}_{0,23})$  vorgenommen. Die rhomboedrischen Zellkonstanten dieser Verbindungen sind:  $a=5,231 \text{ \AA ESD } 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha=69,560^\circ \text{ ESD } 3 \cdot 10^{-3}$  (Borphosphid) und  $a=5,337 \text{ \AA ESD } 1 \cdot 10^{-3}$ ;  $\alpha=70,216^\circ \text{ ESD } 6 \cdot 10^{-3}$  (Borarsenid).
- d) Ein Einbau von Phosphor und Arsen in das I-tetragonale Gitter ist nicht möglich. Die beiden Elemente sind zu groß für die tetraedrischen Lücken in 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 und zu klein für die größeren, 14-fach koordinierten Lücken in 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2.

e) Durch gleichzeitige Pyrolyse von Bor- und Antimonhalogeniden können weder Antimonboride mit dem Strukturtyp des  $\alpha$ -rhomboedrischen noch des I-tetragonalen Bors dargestellt werden. Das Antimonatom ist zu groß, um die Positionen 2(c) in der rhomboedrischen Struktur zu besetzen. Für die Plätze 0,0,0 und  $1/2, 1/2, 1/2$  der I-tetragonalen Struktur hätte es zwar die richtige Größe, doch können nur solche Elemente die elektronenarme Struktur durch den Einbau in diese Positionen stabilisieren, die zu Elektronenabgabe in der Lage sind.

f) Bei der Verwendung einer Pyrolysenapparatur, die das Überziehen der Graphit-Substrat-Scheibchen mit Bornitrid und die Pyrolyse der Halogenide ohne zwischenzeitliches Abkühlen und Reinigen der Apparatur ermöglicht, führt die Anwesenheit von Trichlorborazol in der Apparatur während der Halogenidpyrolyse zur Bildung des I-tetragonalen Bornitrids  $B_{48}B_2N_{1-2}$ .

## 1 Das Element Bor im dreidimensionalen Kristallverband

Auf Grund seiner Elektronenkonfiguration kann Bor nur drei "klassische" Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen ausbilden, wobei es ein Elektronensextett, nicht aber eine stabile Achterschale erreicht. Diesen Elektronenmangel bei den monomolekularen Borverbindungen  $\text{BX}_3$  ( $\text{X}$  = Halogen) mit  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am Bor kompensieren teilweise die Ligandenelektronen. Besitzen die Ligandenatome keine besetzten Orbitale von  $\pi$ -Symmetrie, so können sich auch Drei-Zentren-zwei-Elektronenbindungen ausbilden, z.B. Diboran  $\text{B}_2\text{H}_6$ . Eine weitere Möglichkeit zur elektronischen Absättigung ist die Addition eines Donors, beispielsweise  $\text{BF}_3 + \text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^-$ .

Demgegenüber lassen sich die dreidimensionalen Gerüste aus Boratomen, wie sie in den polymorphen Formen des elementaren Bors und in den borreichen Boriden vorliegen, mit der klassischen Theorie der kovalenten Bindung nicht mehr erklären. Hier ist nämlich das Problem zu lösen, wie sich eine periodische Struktur in einem räumlichen Kristallgitter aufbauen soll, wenn jedes Atom nur drei Valenzbindungen ausbilden kann. Aus topologischen Gründen ist ein Kristallgitter mit der Koordinationszahl drei nicht möglich, denn es gibt kein Polyeder mit weniger als vier Flächen. Zwei einfache Lösungen könnte man sich für dieses Problem vorstellen. Die eine wäre, daß Bor graphitähnliche Schichtengitter mit Koordinationszahl drei bilden würde und diese Schichten von van der Waals-Kräften zusammengehalten würden. Die zweite Möglichkeit wäre, daß es wie seine Nachbaratome Beryllium und Aluminium metallische Bindungen durch die völlige Delokalisierung der drei Valenzelektronen in einem Valenzband ausbilden könnte. Eine Betrachtung der Borstrukturen unter dem Gesichtspunkt dieser zweiten Möglichkeit wurde von L. Sosnowski (1) in die Diskussion gebracht. Die Modellvorstellungen sind aber noch nicht über einfache Überlegungen zum Nahordnungsbereich der einzelnen Boratome hinaus weitergeführt worden.

Die polymorphen Formen des elementaren Bors und die borreichen Boride bilden kovalente, d.h. sehr harte, spröde,

hochschmelzende Feststoffe, die - soweit untersucht - Halbleitereigenschaften aufweisen. Sowohl im rhöntgenamorphen, als auch im kristallinen Bor, sowie in den borreichen Boriden sind die Boratome (kristallographisch gesehen) zu  $B_{12}$ -Ikosaedern zusammengefaßt. Sie werden durch kovalente Vielzentrenbindungen oder Einzelatombrücken zusammengehalten.

Das Ikosaeder wird von zwanzig gleichseitigen Dreiecken begrenzt. An seinen zwölf Ecken stoßen jeweils fünf Kanten und fünf Flächen aneinander. Es besitzt folgende Symmetrieelemente: 6 fünfzählige, 10 dreizählige und 15 zweizählige Drehachsen, 15 Spiegelebenen und ein Inversionszentrum. Damit genügt es den Symmetriebedingungen der kristallographischen Punktgruppen  $2/m \bar{3}$  (kubisch),  $3m$  (hexagonal oder trigonal),  $mmm$  (tetragonal oder orthorhombisch),  $2/m$  (monoklin) und  $\bar{1}$  (triklin).

In den Borstrukturen besetzen die Boratome die Eckpunkte des etwas verzerrten Ikosaeders. Sie bilden dabei jeweils fünf etwa gleich lange Bindungen zu fünf benachbarten Atomen innerhalb des Ikosaeders aus, die - bezogen auf das reguläre Ikosaeder - symmetrisch um eine fünfzählige Drehachse angeordnet sind. Im Kristallgitter kommt dazu noch jeweils eine sechste Bindung, die etwa entlang dieser fünfzähligen Achse nach außen auf ein benachbartes Ikosaeder oder auf ein Einzelatom im Gerüst gerichtet ist. Daraus ergibt sich die Koordinationszahl sechs mit dem Koordinationspolyeder einer pentagonalen Pyramide für jedes Ikosaederatom. Diese ideale Koordination kann natürlich im Kristallgitter nicht von allen Boratomen erreicht werden, da die unendliche Fortführung der lokalen fünfzähligen Strukturelemente im dreidimensionalen Raum nicht möglich ist. Der Zwang zur Symmetrierniedrigung ist der Grund für die verschiedenen polymorphen Formen des elementaren Bors und die vielfältigen Strukturen borreicher Boride.

Während im isolierten Ikosaeder alle Eckpunkte äquivalent sind, unterscheidet man in den rhomboedrischen Borstrukturen nach einem Vorschlag von J.L. Hoard (2) zwischen sogenannten rhomboedrischen ( $r$  und  $\bar{r}$ ) und äquatorialen ( $e$  und  $\bar{e}$ ) Boratomen (Abb. 1). Die Vektoren vom Mittelpunkt des unverzerrten Ikosaeders zu den rhomboedrischen Boratomen fallen mit den Achsen

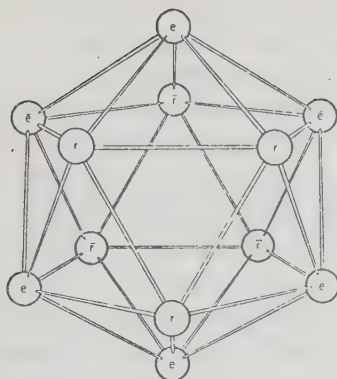


Abb. 1

Das Ikosaeder in Richtung der dreizähligen Achse gesehen (nach (2)).

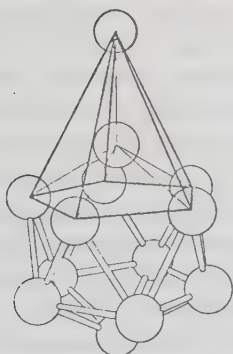


Abb. 2

Das bevorzugte Koordinationspolyeder eines ikosaedrisch gebundenen Boratoms (nach (2)).

einer hypothetischen rhomboedrischen Zelle zusammen. Sie verlaufen parallel zu den fünfzähligen Ikosaederachsen und bilden Winkel von  $63^{\circ}21'$  untereinander. Die verbleibenden sechs äquatorialen Atome befinden sich auf einer Zickzacklinie um den Äquator des Ikosaeders an den Ecken eines sehr flachen trigonalen Antiprismas.

H.C. Longuett-Higgins und M.deV. Roberts (3) veröffentlichten im Jahre 1955 die erste theoretische Abhandlung über die Bindungsverhältnisse im isolierten  $B_{12}$ -Ikosaeder. Mit der Theorie der Molekülorbitale konnten sie berechnen, daß an jeder Ecke des Ikosaeders ein bindendes Orbital in Richtung der fünfzähligen Drehachsen nach außen gerichtet ist und daß zusätzlich

für den Zusammenhalt des Ikosaeders selbst 13 bindende Molekülorbitale zur Verfügung stehen (neben 17 antibindenden). Nach der Ausbildung der 12 externen Bindungen müßten für die innerikosaedrischen Molekülorbitale noch 26 Elektronen vorhanden sein. Tatsächlich sind aber nur noch 24 übrig, da 12 Boratome insgesamt nur 36 Valenzelektronen zur Verfügung stellen können. Die fehlenden zwei Elektronen müßten also von externen Atomen gewonnen werden, um ein stabiles Gerüst aus Ikosaedern zu ermöglichen.

Bei der Übertragung der Molekülorbitaltheorie auf ikosaedrische Borgerüste durch W.N. Lipscomb und D. Britton (4) zeigten sich aber beträchtliche Schwächen, die auf zwei weitgehende Vereinfachungen zurückzuführen sind, die bei der Anwendung der MO-Theorie gemacht wurden. Erstens wird vernachlässigt, daß die Punktgruppensymmetrie eines Einzelikosaeders im Kristall erniedrigt ist, woraus eine Aufspaltung der Energieniveaus resultiert und zweitens wird in dieser Theorie das Ikosaeder elektronisch als isolierte Einheit betrachtet, die mittels lokalisierter zweizentriger oder höchstens dreizentriger Bindungen mit weiteren Ikosaedern verbunden ist. Tatsächlich kann aber in den dreidimensionalen Borstrukturen die Delokalisierung der Elektronen nicht auf einzelne Ikosaeder beschränkt bleiben. Es besteht kein Anlaß, anzunehmen, daß die externe Bindung irgendeine Sonderstellung einnimmt. Sie ist keineswegs schwächer als die Bindungen innerhalb des Ikosaeders, wie an den etwa gleichen Bindungslängen zu sehen ist. Die Delokalisierung umfaßt größere Bereiche des Kristallgitters und deshalb sollten die elektronischen Verhältnisse in einem Ikosaeder von den MO-Vorhersagen für ein isoliertes abweichen.

Man muß sich also darüber im klaren sein, daß das Konzept der ikosaedrischen Anordnung der Boratome zwar für den Kristallographen äußerst hilfreich ist und bei der Erforschung der komplizierten Strukturen wertvolle Dienste geleistet hat, daß es aber für die elektronischen Eigenschaften des Bors und die Erforschung seiner Bandstruktur nur wenig Bedeutung besitzt.

## 2 Beschreibung der bekannten Strukturtypen des elementaren Bors und seiner binären Verbindungen mit Phosphor, Arsen und Antimon

### 2.1 Das $\alpha$ -rhomboedrische Bor und das rhomboedrische Borcabit

Das  $\alpha$ -rhomboedrische Bor wurde erstmals von L.V. Mc-Carty und Mitarbeitern (5) durch Pyrolyse von Bortrijodid am Tantaldraht bei 800-1000 °C dargestellt. Die Struktur konnte bereits 1959 von B.F. Decker und J.S. Kasper aufgeklärt werden (6). Die Elementarzelle der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  hat die Konstanten  $a = 5,06 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58,06^\circ$  (rhomboedrisch) bzw.  $a = 4,91 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,57 \text{ \AA}$  (hexagonal). Die Boratome sind zu Ikosaedern zusammengefaßt, die in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle zentriert sind. Es entsteht somit eine ganz wenig verzerrte kubisch dichteste Ikosaederpackung (ideal:  $\alpha = 60^\circ$ ). Die rhomboedrischen Atome r und  $\bar{r}$  der Ikosaeder bilden in Richtung der bevorzugten fünfzähligen Achsen normale Einfachbindungen zu benachbarten Ikosaedern aus. Für die äquatorialen Atome e und  $\bar{e}$  ist das aber nicht möglich, denn hier weisen die fünfzähligen Achsen nicht auf ein Atom eines benachbarten Ikosaeders. Vielmehr liegt jeweils ein äquatoriales Atom von drei benachbarten Ikosaedern an den Spitzen eines gleichseitigen Dreiecks der Kantenlänge  $2,03 \text{ \AA}$ . Zwischen diesen drei Atomen besteht eine Dreizentrenbindung, die durch Kombination der drei Atomorbitale, die längs der fünfzähligen Achse nach außen weisen, zu einem bindenden Molekülorbital entsteht, das schließlich mit zwei Elektronen besetzt ist. Abb. 3 zeigt eine Projektion des  $\alpha$ -rh. Bors auf die rhomboedrische Ebene (111), wobei die Querverknüpfung des Gerüsts durch die Dreizentrenbindungen der Länge  $2,03 \text{ \AA}$  sichtbar wird. Damit überhaupt eine Wechselwirkung zwischen den äquatorialen Atomen verschiedener Ikosaeder möglich wird, muß die Elementarzelle rund um die trigonale Achse zusammengeschnürt werden. Gegenüber einer idealen Ikosaederanordnung verkleinert sich damit der rhomboedrische Winkel von  $63^\circ 21'$  auf  $58^\circ 04'$ . Als Folge davon sind auch die Bindungen zwischen den rhomboedrischen Atomen eines Ikosaeders relativ kurz ( $1,73 \text{ \AA}$ ).

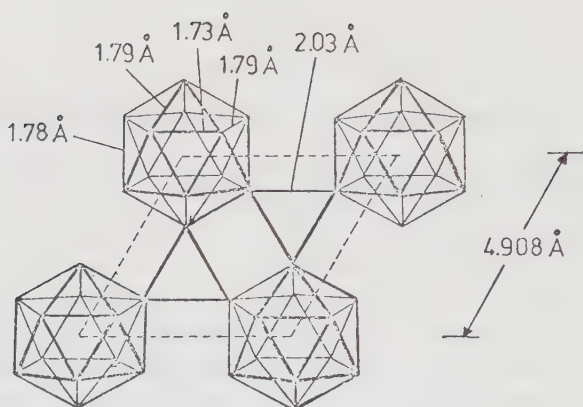


Abb. 3 Anordnung der Ikosaeder auf der rhomboedrischen (111)-Ebene des  $\alpha$ -rhomboedrischen Bors (nach (6)).

Nach den Überlegungen von Longuett-Higgins (3) erreicht das  $\alpha$ -rh. Bor damit vollständige elektronische Absättigung: von den 36 Elektronen sind 26 in den 13 bindenden Inner-Ikosaeder-Orbitalen, die restlichen 10 besorgen die externen Bindungen (6 bei den r-Atomen, 6 x 2/3 bei den e-Atomen). Andererseits finden nur 50% der Atome die stereochemisch günstigste Anordnung vor. Die Dreizentrenbindungen, die nur zwei Elektronen enthalten und überdies ziemlich lang sind (2,03 Å gegen 1,71 Å der interikosaedrischen Bindungen  $r-\bar{r}$ ), sind wesentlich schwächer als diese letzteren. Das  $\alpha$ -rh. Bor ist tatsächlich thermisch wesentlich weniger stabil als die anderen Bormodifikationen.

Bei Temperaturen über 1200 °C beginnt die Umwandlung des  $\alpha$ -rh. Bors in die  $\beta$ -rh. Modifikation (6). Oberhalb dieser Temperatur ist es nicht mehr möglich,  $\alpha$ -rh Bor darzustellen. P. Runow (7) untersuchte diese Umwandlung mit Elektronenbeugung unter dem Elektronenmikroskop. Diese Methode eignet sich besonders, weil bisher nur sehr kleine Kriställchen von  $\alpha$ -rh. Bor verfügbar sind (<0,2 mm) (8). Der Autor konnte dabei drei metastabile Phasen einfrieren. Danach besteht der

erste Schritt der Umwandlung in der Aufweitung von acht  $\alpha$ -rh. Boreinheiten auf die Dimensionen einer  $\beta$ -rh. Zelle. Diese Aufweitung geschieht vor allem in der (111)-Ebene, in der die schwächeren Dreizentren-("Delta")-Bindungen liegen. Dabei wird die Diagonale des Rhomboeders verkürzt, der Winkel vergrößert, während die Zellachsen gleich lang bleiben. Im zweiten Schritt werden die Deltabindungen bei weiterer Aufweitung zerstört und die Ikosaeder der Zellecken und Kantenmitten bilden unter entsprechender Umorientierung die im  $\beta$ -rh. Bor gefundene Anordnung. Erst in der dritten Stufe wird nach einer notwendigen weiteren Temperaturerhöhung (ca. 1600 °C) aus den noch verbliebenen Ikosaedern in den Flächenmitten und im Zentrum der großen Zelle die Atomgruppierung im Inneren des  $\beta$ -rh. Bors gebildet.

Ein rhomboedrisches Borcarbid wurde bereits 1883 von A. Joly (9) dargestellt, aber erst 1934 konnte R.R. Ridgway (10) dem Produkt die Bruttoformel  $B_4C$  zuordnen. Diese Verbindung war das erste dreidimensionale Borgerüst, dessen Struktur aufgeklärt werden konnte (11). Die Dimensionen seiner Elementarzelle sind denen des  $\alpha$ -rh. Bors (in Klammern) ähnlich:  $a=5,19 \text{ \AA}$  ( $5,06 \text{ \AA}$ ),  $\alpha=65^\circ 18'$  ( $58^\circ 04'$ ). Auch hier sind die Boratome zu Ikosaedern zusammengefaßt, die die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle besetzen. Die rhomboedrischen Boratome  $r$  und  $\bar{r}$  liegen wie beim  $\alpha$ -rh. Bor fast genau auf den Zellachsen und sind direkt an die benachbarten Ikosaeder gebunden. Die Bindungslänge zwischen den rhomboedrischen Atomen eines Ikosaeders ist infolge der Aufweitung des rhomboedrischen Winkels größer als beim  $\alpha$ -rh. Bor ( $1,81 \text{ \AA}$  gegen  $1,73 \text{ \AA}$ ). Der wesentliche Unterschied zum  $\alpha$ -rh. Bor liegt aber in den Bindungsverhältnissen der äquatorialen Boratome  $e$  und  $\bar{e}$ . Ihre bevorzugte Bindungsrichtung weist entlang der fünfzähligen Ikosaederachsen auf einen Punkt der Raumdiagonalen der Elementarzelle, an dem sich jeweils die Bindungsrichtungen von je einem  $e$ -Atom dreier benachbarter Ikosaeder treffen. Da sechs Ikosaeder den langgestreckten rhomboedrischen Hohlraum umgeben, existieren also zwei solche Plätze auf der

Diagonalen mit gleichem Abstand vom Zentrum der Elementarzelle (Punktlage 2(c) in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ).

Beim  $\alpha$ -rh. Bor befinden sich auf der Raumdiagonalen keine Atome, direkte Bindungen können hier die e-Atome also nicht ausbilden. Vielmehr ist bei dieser Modifikation der rhomboedrische Winkel so klein, daß die drei in Frage kommenden e-Atome nahe genug beieinanderliegen und so zwischen ihnen eine Dreizentrenbindung zustandekommt. Infolge des größeren Rhomboederwinkels ist diese Möglichkeit beim Borcarbid nicht mehr gegeben, sondern es müssen jetzt die beiden Plätze auf der Diagonalen mit geeigneten Einzelatomen besetzt sein, um den e-Atomen eine Bindung zu ermöglichen.

Zwei Kohlenstoffatome nehmen diese Plätze ein, wofür sie besonders gut geeignet sind, da diese Lücken tetraedrisch koordiniert sind. Drei Bindungen eines Kohlenstoffatoms gehen unter nahezu tetraedrischen Winkeln mit  $1,6 \text{ \AA}$  Länge zu ikosaedrischen e-Boratomen, die vierte weist entlang der Diagonalen in Richtung auf den zweiten Platz 2(c). Der Abstand zwischen den beiden Plätzen ist im Borcarbid mit  $2,8 \text{ \AA}$  allerdings so groß, daß dazwischen - im Zentrum der Zelle - noch ein weiteres Atom nötig ist, um die große Distanz zu überbrücken. Im Inneren des rhomboedrischen Borcarbids befindet sich also eine lineare Kette aus drei Atomen (Abb. 4).

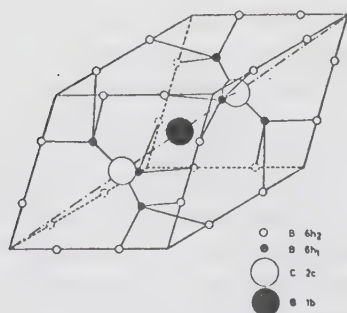


Abb. 4

Die Elementarzelle des rhomboedrischen Borcarbids  $B_{13}C_2$ .

Über die Natur des mittleren Atoms der Dreierkette herrschte längere Zeit Unklarheit. Die Strukturuntersuchung von H.K. Clark und J.L. Hoard (12) war von einer Bruttozusammensetzung  $B_4C$  ausgegangen, entsprechend der kristallographischen Formel  $B_{12}C_3$ . Danach sollte die Dreierkette aus drei Kohlenstoffatomen bestehen. Neuere Strukturbestimmungen von A.C. Larson und D.T. Cromer (13) sowie von K.H. Kossobutzki (14) zeigten aber, daß das Zentralatom der Dreierkette ein Boratom ist und die kristallographische Formel dementsprechend  $B_{12}CBC = B_{13}C_2$ .

Im rhomboedrischen Borcarbid erreichen alle Ikosaederatome die bevorzugte stereochemische Anordnung, da sie alle ihre externe Bindung in Richtung der fünfzähligen Ikosaederachsen tätigen können. Das ist die Ursache für die hohe Stabilität dieser Verbindung im Vergleich zum strukturell verwandten  $\alpha$ -rh. Bor, bei dem nur die Hälfte der Boratome in der günstigen geometrischen Koordination vorliegt.

## 2.2 Die $\beta$ -rhomboedrische Struktur

Das  $\beta$ -rhomboedrische Bor wurde erstmals 1957 von D.E. Sands und J.L. Hoard (15) beschrieben. Sie fanden bei der Untersuchung von Kristallen, die aus einer Borschmelze auskristallisiert waren, eine rhomboedrische Symmetrie der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit  $a=10,14 \text{ \AA}$  und  $\alpha=65^\circ 17'$  (hexagonal  $a=10,94 \text{ \AA}$   $c=23,81 \text{ \AA}$ ). 1963 gaben R.E. Hughes und Mitarbeiter (16) eine erste Beschreibung der komplizierten Struktur, die dann 1969 von J.L. Hoard und Mitarbeitern im Detail behandelt und von D.B. Sullenger in seiner Thesis genau beschrieben wurde (17,18). Der R-Wert von 0,098 konnte von D. Geist und Mitarbeitern (19,20) durch Verfeinerung der Parameter nach dem Least-Squares-Verfahren auf 0,075 verbessert werden.

Wie das Ikosaedermodell zur Beschreibung des  $\alpha$ -rh. Bors gute Dienste leistet, kann man auch für das  $\beta$ -rh Bor eine Untereinheit der Struktur herausarbeiten, die das Verständnis der Atomanordnung wesentlich erleichtert. Es ist dies eine

Einheit aus 84 Boratomen, die dadurch zustandekommt, daß man sich auf jedes Atom eines Ikosaeders ein halbiertes Ikosaeder so aufgesetzt denkt, daß die fünfzähligen Achsen zusammenfallen. Diese  $B_{84}$ -Einheiten sind in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle so zentriert, daß die rhomboedrischen Achsen mit drei fünfzähligen Achsen der Einheit zusammenfallen. Die halbierten Ikosaeder, die an die r-Boratome des zentralen Ikosaeders gebunden sind, bilden auf den Kantenmitten mit entsprechenden Halbikosaedern der Nachbareinheiten wieder komplette Ikosaeder. Die Halbikosaeder, die an die e-Atome des zentralen Ikosaeders gebunden sind, bewirken die Querverbindungen im Inneren der Elementarzelle mit Hilfe von zwei Untereinheiten aus je 10 Boratomen (Abb. 5). Die  $B_{10}$ -Einheit ist so aufgebaut, daß sie drei "äquatoriale" Halbikosaeder, die von benachbarten  $B_{84}$ -Einheiten in das Innere der Zelle weisen, zu vollen Ikosaedern ergänzen kann. Sie liegt auf der  $[111]$ -Achse des Rhomboeders und hat die Symmetrie  $3m$ . Auf der Rhomboederdiagonalen befindet sich schließlich noch genau in Zentrum der Zelle ein einzelnes Boratom, das oktaedrische Umgebung besitzt.

Formal besteht also hier eine große Verwandtschaft zum rhomboedrischen Borcarbid  $B_{13}C_2$  ( $B_{12}CBC$ ), wobei den  $B_{12}$ -Ikosaedern auf den Gitterpunkten des Borcarbids hier  $B_{84}$ -Einheiten entsprechen, während die äquatoriale Verknüpfung durch die C-B-C-Kette beim  $\beta$ -rh. Bor von der Gruppierung  $B_{10}$ -B- $B_{10}$  verwirklicht wird (Abb. 6). Der gesamte Inhalt der Elementarzelle beträgt 105 Boratome. Davon haben 90 die Koordinationszahl sechs mit der bevorzugten pentagonal-pyramidalen Umgebung, 12 haben Koordinationszahl acht, 2 Koordination neun (Koordinationszahl acht und neun in den  $B_{10}$ -Verknüpfungseinheiten) und das Zentralatom als einziges oktaedrische Koordination sechs. Fast 90% der Atome liegen also in der energetisch günstigsten Anordnung vor. Das erklärt die hohe Stabilität des  $\beta$ -rh. Bors. Es ist die bei hohen Temperaturen (ab etwa 1400 °C) allein entstehende und auch immer bei Kristallisation aus Borschmelzen allein anfallende Modifikation.

Das  $\beta$ -rh. Bor besitzt eine Gerüststruktur, die noch weit offener ist als die des  $\alpha$ -rh. Bors. Es enthält mehr und größere

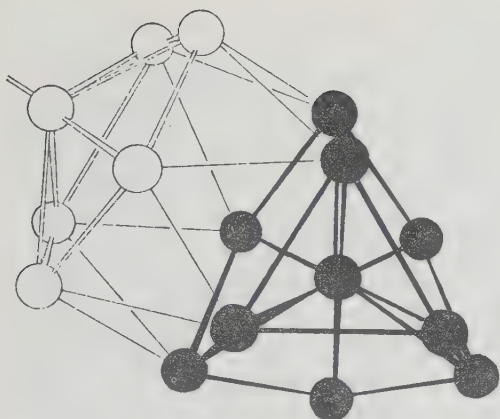


Abb. 5

Eine  $B_{10}$ -Einheit zur Verknüpfung der Ikosaeder im Inneren der Elementarzelle des  $\beta$ -rh. Bors.

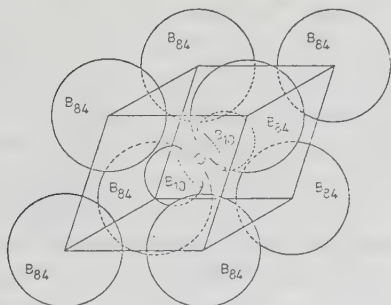


Abb. 6

Schematische Darstellung der Elementarzelle des  $\beta$ -rh. Bors als  $B_{84}(B_{10}-B-B_{10})$ .

Lücken (die größten auf der  $[11\bar{1}]$ -Achse neben den  $B_{10}$ -Einheiten) und sollte deshalb in der Lage sein, Fremdatome aufzunehmen.

Tatsächlich wurden in jüngerer Zeit einige mehr oder weniger definierte Boride mit  $\beta$ -rhomboedrischer Struktur beschrieben:

- a) ein  $Cu_2Al_{2,7}B_{104}$  (21) mit Kupfer und Aluminium statistisch auf die großen Lücken verteilt;
- b) eine feste Lösung von Mangan in  $\beta$ -rh. Bor (22);
- c) ein Chromborid  $CrB_{41}$  (23,24); Einkristalluntersuchungen zeigten die statistische Verteilung der Chromatome;
- d) Lösungen aller 3d-Metalle außer Zink in  $\beta$ -rh. Bor (25);
- e) ein Galliumderivat des  $\beta$ -rh. Bors (26).

Allen diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie nicht als stöchiometrische Boride, sondern als feste Lösungen von Metallen in  $\beta$ -rh. Bor bezeichnet werden müssen.

### 2.3 Die I-tetragonale Struktur

Die erste polymorphe Form des elementaren Bors, die 1943 von A.W. Laubengayer und Mitarbeitern (27) durch Reduktion von Bortribromid mit  $H_2$  bei  $1300^\circ C$  am Tantaldraht dargestellt wurde, war das sogenannte I-tetragonale Bor, dessen Struktur von J.L. Hoard und Mitarbeitern aufgeklärt werden konnte (28, 29). Die primitive tetragonale Elementarzelle der Raumgruppe  $P4_2/nnm$  enthält nach Hoard 50 Boratome und hat die Achslängen  $a=8,75 \text{ \AA}$  und  $c=5,06 \text{ \AA}$ . 48 Boratome sind zu vier nahezu regelmäßigen Ikosaedern zusammengefaßt, deren Zentren Positionen der Symmetrie  $2/m$  besetzen. 10 der 12 Ikosaederatome bilden Bindungen zu Nachbarikosaedern aus, von denen aber nur sechs in Richtung der fünfzähligen Ikosaederachsen verlaufen, die übrigen vier weichen um  $ca. 20^\circ$  davon ab. Die restlichen beiden Ikosaederatome sind längs der bevorzugten Richtung an die beiden Einzelboratome gebunden, die die Plätze  $0,0,1/2$  und  $1/2,1/2,0$  besetzt halten. Diese Einzelatome sind für die Existenz des I-tetragonalen Gitters unbedingt erforderlich, um die offensichtlich vorhandenen Spannungen beim Einbau von Ikosaedern in das tetragonale Gerüst zu vermindern. Sie besitzen tetraedrische Koordination. Neben diesen beiden Lücken enthält die Struktur noch eine Anzahl weiterer, von denen zwei, im Ursprung und im Zentrum der Zelle, besonders groß sind. Auf diesen Plätzen existiert im Hoard'schen I-tetragonalen Bor nur eine geringe Restelektronendichte.

An dieser relativ einfachen Strukturbeschreibung einer Modifikation des elementaren Bors traten schon bald erhebliche Zweifel auf. So bemerkte bereits Hoard (28) beträchtliche Unterschiede an den Gitterkonstanten der von ihm untersuchten Kristalle. Der Autor sprach deshalb von möglichen Fehlordnungen und diskutierte bereits den Einbau von Fremdatomen in die Gitterlücken. Nach den Vorhersagen der MO-Theorie (3,4) müßte das reine I-tetragonale Bor pro Elementarzelle 10 Elektronen zu wenig besitzen und nicht die quantenmechanischen Bedingungen für eine stabile Atomanordnung aufweisen. Auch durch die Annahme von Vielzentrenbindungen zwischen den Einzelboratomen und Ikosaederatomen ließe sich dieses Elektronendefizit nicht völlig

beseitigen. Somit entstehen erhebliche Zweifel an der Existenz dieser Modifikation.

Systematische Untersuchungen von E. Amberger und K. Ploog (31) bewiesen schließlich, daß die I-tetragonale Modifikation bei fremdatomfreier Pyrolyse von  $\text{BBr}_3$  und  $\text{H}_2$  an Tantalsubstraten zwischen 900 und 1300 °C nie gebildet wird. Sie entsteht aber, wenn dem Gasgemisch geringe Mengen bestimmter Fremdatome zugemischt werden. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff (Zersetzung von  $\text{BBr}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ -Gemischen) bildet sich bei 1200 °C am Tantaldraht I-tetragonales  $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$  (32) und mit Stickstoffzumischung (Zersetzung von  $\text{BBr}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ -Gemischen) bei 1300 bis 1600 °C auf Bornitridsubstraten  $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$  (33). Nur die Anwesenheit solcher Fremdatome kann die Bildung dieses Gittertyps induzieren. Die Fremdatome werden dabei nachweisbar in das Gitter eingebaut (34). K.H. Kossobutzki (14) bewies durch eine detaillierte Strukturaufklärung, daß die Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome die tetraedrisch koordinierten Plätze 2(b) = 0,0,1/2 besetzen, die bei Hoard (28) von den Einzelboratomen besetzt waren (Abb. 7). Die restlichen beiden Boratome befinden sich in statistischer Verteilung in verschiedenen Lücken des Gitters.

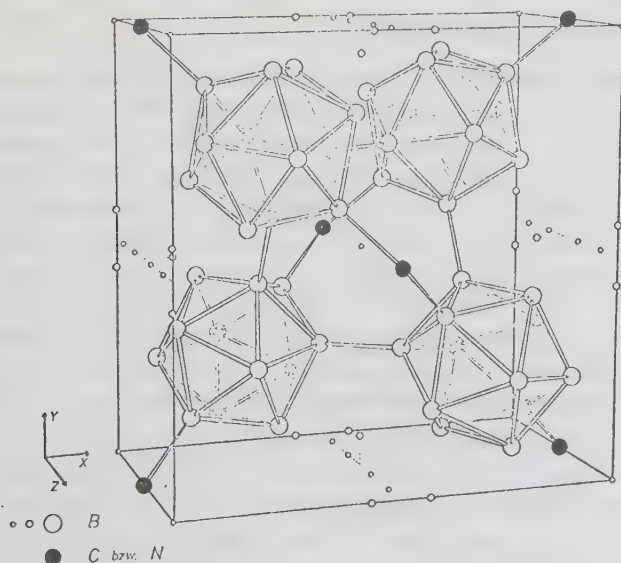


Abb. 7 Die Elementarzelle der Nichtmetallboride  $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$  und  $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_2$  mit I-tetragonaler Struktur (nach (34)).

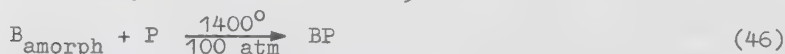
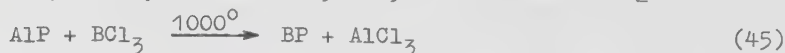
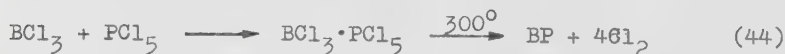
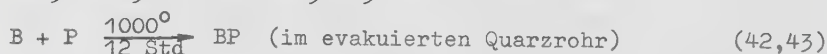
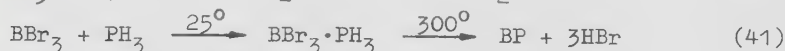
Neben diesen beiden Nichtmetallboriden ist in der Literatur noch eine Anzahl von Verbindungen mit I-tetragonaler Struktur erwähnt:

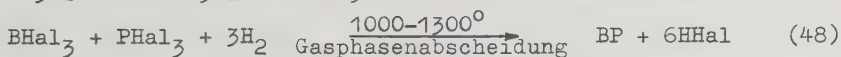
- a) ein Nickelborid  $B_{25}Ni$  (35),
- b) ein Berylliumborid  $BeB_{12}$  (36,37),
- c) ein gemischtes Borid von Beryllium und Aluminium (38),  
zugänglich durch teilweisen Ersatz von Be im  $BeB_{12}$  durch Al,
- d) ein Aluminiumborid  $B_{50}Al$  (26),
- e) ein Zinkborid  $B_{50}Zn_2$  (39).

Detaillierte Strukturbeschreibungen der Verbindungen fehlen bisher mit Ausnahme des Aluminiumborids (26). Man kann aber annehmen, daß die jeweiligen Fremdatome wegen ihrer Größe nicht in den kleinen tetraedrischen Lücken sitzen können, sondern die größeren Lücken in 0,0,0 und  $1/2, 1/2, 1/2$  besetzen werden. P.M. Kunzmann (26) bestätigt diese Annahme teilweise. Seine Verbindung gehört zur niedriger symmetrischen Raumgruppe  $P\bar{4}2m$ , Aluminium besetzt selektiv die Lücke 0,0,0, während die in  $P4_2/nm$  äquivalente Lücke in  $1/2, 1/2, 1/2$  leer bleibt.

## 2.4 Das System Bor-Phosphor

In der Literatur wird über zwei verschiedene binäre Verbindungen von Bor und Phosphor berichtet. Die erste wurde bereits 1891 von H. Besson (40) und H. Moissan (41) entdeckt. Sie hat die einfache Formel BP und ist eine typische III-V-Verbindung, die im kubischen Zinkblendegitter kristallisiert. Die wichtigsten Darstellungswege sind (Literatur in Klammern):





Einkristalle durch Kristallisation aus B-Ni-P- (49-51) bzw. B-Cu-P-Lösungen (52).

Das BP enthält keine dreidimensionalen Borcluster, sondern nur isolierte Boratome und fällt deshalb nicht in den Rahmen unserer Untersuchungen. Es war jedoch die Ausgangssubstanz für die erste Darstellung eines höheren Borphosphids. Über borreichere Borphosphide existiert in der Literatur ebenfalls eine Reihe von Arbeiten. Bei einer Durchsicht dieser Arbeiten bemerkt man vor allem die Tatsache, daß verschiedene stöchiometrische Zusammensetzungen für borreiche Borphosphide angegeben werden. In Tab. 1 sind die Angaben der Autoren über die Darstellungswege und die dabei erhaltenen Produkte zusammengefaßt.

Die ersten genaueren Arbeiten über ein höheres Borphosphid stammen von V.I. Matcovich (54). Er postulierte auf Grund von Röntgenpulveraufnahmen eine rhomboedrische Elementarzelle mit den hexagonalen Dimensionen  $a=5,984 \text{ \AA}$ ,  $c=11,850 \text{ \AA}$ . Mit der gemessenen Dichte von  $2,74 \text{ g/cm}^3$  kam er zu der Formel  $\text{B}_{13}\text{P}_2$ , für das er folgende Struktur vorschlug. Ikosaeder aus zwölf Boratomen sollten die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle besetzen und in dem langgestreckten Hohlraum längs der großen Zelldiagonale sollte sich eine Dreiatomgruppierung P-B-P befinden. Diesen Strukturvorschlag bestätigten L.H. Spinar und C.C. Wang (61), die mit 11 intensiven Linien des Debye-Scherrer-Diagramms eine Strukturrechnung durchführten. Nach Matcovich gehört das höhere Borphosphid somit zu einer Gruppe von Borverbindungen -  $\text{B}_{13}\text{O}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ,  $\text{B}_{13}\text{As}_2$ ,  $\text{B}_4\text{Si}$ ,  $\text{B}_{12}\text{S}$  -, die alle demselben Strukturtyp (Borcarbid-Strukturtyp!) angehören sollen, mit rhomboedrischen Elementarzellen, Borikosaedern auf den Rhomboederecken und den Fremdatomen im Inneren der Elementarzelle. S.La Placa und B. Post (63) äußerten Zweifel an der Angabe von Matcovich (54) über die Zusammensetzung der Atomgruppe im Inneren der Zelle des höheren Borphosphids und vermuteten, daß diese nur aus zwei Phosphoratomten bestehe.

| Darstellungsweg                                                                            | Produkte                                          | Lit. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------|
| Erhitzen von BP auf 1100 °C; Druck unter 1 Torr                                            | hellgraues Pulver<br>$B_6P$                       | (45) |
| Reduktion von $BCl_3$ und $PCl_3$ am Tantaldraht                                           | $B_{5,8}P$                                        | (53) |
| a) Erhitzen von BP auf 1400-1700 °C im Graphittiegel unter Inertgas                        | $B_{13}P_2$<br>verunreinigt durch                 | (54) |
| b) Reaktion von Aluminiumphosphid mit amorphem Bor                                         | Kohlenstoff und Aluminium                         |      |
| Kristallisation einer Lösung von Bor und Phosphor aus Nickel unter Argon                   | schwarze monokline<br>Kristalle $B_6P-B_{40}P$    | (51) |
| a) Reaktion von B und P bei 1000 bis 1600 °C                                               | $B_5P$ bis $B_7P$                                 | (55) |
| b) Erhitzen von Borhalogenid mit P                                                         |                                                   |      |
| c) Erhitzen von Bor mit Phosphin in Gegenwart von Wasserstoff                              |                                                   |      |
| Erhitzen der Produkte $B_5P-B_7P$ (55) ergibt nacheinander                                 | $B_{20}P$ , $B_{40}P$ , $B_{70}P$ ,<br>$B_{100}P$ | (56) |
| Erhitzen von BP auf 1050 °C                                                                | $B_6P$ oder $B_{13}P_2$                           | (57) |
| a) Erhitzen von BP auf 1180-1600 °C                                                        | $B_{13}P_2$                                       | (58) |
| b) Kristallisation aus einer Lösung von BP, amorphem Bor und rotem Phosphor in Aluminium   |                                                   |      |
| a) Überleiten von $H_2$ und $PH_3$ über eine Lösung von B in Ni bei 1300 °C                | "eher $B_6P$ als<br>$B_{13}P_2$ "                 | (59) |
| b) Gasphasenreduktion von $BBr_3$ , P, $H_2$<br>Substrate: $B_6P$ , $Al_2O_3$ , $MgO$ , Si |                                                   |      |
| Gasphasenreduktion von Diboran mit Phosphin in $H_2$ ; Substrat: Silizium                  | dünne Schichten<br>$B_{13}P_2$                    | (60) |

Tab. 1 Literaturangaben zur Darstellung höherer Borphosphide

Ihre an mehreren Stellen (63-65) angekündigte detaillierte Einkristalluntersuchung, die zwischen der Zweier- bzw. der Dreiergruppe entscheiden sollte, wurde jedoch bis jetzt noch nicht veröffentlicht.

J. Economy, V.I. Matcovich und R.F. Giese (66) befaßten sich 1964 mit dem Problem der unterschiedlichen Angaben über die Zusammensetzung der höheren Borphosphide und wiesen auf die Möglichkeit verschiedener Stöchiometrie im gleichen Gitter hin, wenn mehr als 1 Typ von Zwischengitterplätzen vorhanden ist. Abhängig von der Besetzung der Zwischengitterplätze sollten in der Borcarbid-Struktur Verbindungen der Zusammensetzung  $B_{12}X_2Y$ ,  $B_{12}X_2$  und  $B_{12}X$  existieren. Es sollte also sowohl ein  $B_{12}P_2$  als auch ein  $B_{13}P_2$  existent sein.

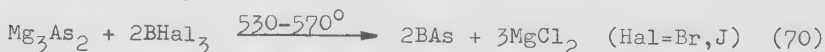
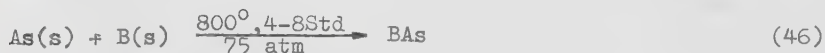
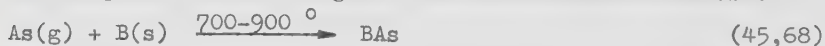
Zur Herstellung höherer Borphosphide wurden vor allem zwei Methoden verwendet und gründlicher untersucht. Die eine davon ist das Erhitzen von kubischem Borphosphid BP auf Temperaturen über 1000 °C, wobei dieses Phosphor abgibt und sich in eine phosphorärmere Phase umwandelt. Bei der zweiten Methode werden eine Bor- und eine Phosphorkomponente in einem geeigneten flüssigen Metall (z.B. Ni, Fe, Al) gelöst und dann das entstandene höhere Borphosphid durch Abkühlen der Schmelze auskristallisiert. Über ein drittes Darstellungsverfahren, nämlich die Abscheidung aus der Gasphase, gibt es noch sehr wenig Literatur. Neben der Arbeit von E.S. Greiner (53), die keinerlei Angaben über Versuchsvorrichtung und -durchführung enthält, haben nur noch R.A. Burmeister (59) und M. Tagikawa (60) dieses Verfahren benutzt. Aber auch diese beiden Arbeiten geben keineswegs umfassende Kenntnis von den Bedingungen, Vorgängen und Produkten bei der Gasphasenabscheidung von Bor- und Phosphorverbindungen. Burmeister benutzte nur eine einzige Abscheidungstemperatur und dazu Substratmaterialien, die weder von der Form (einzelne Kristalle auf einer Molybdänunterlage), noch von der chemischen Zusammensetzung her ( $Al_2O_3$ , MgO, Si) saubere Abscheidungsbedingungen gewährleisten. Der Autor macht keine Angaben darüber, inwieweit die Substratmaterialien durch Reaktion oder Diffusion die Reinheit des Produktes beeinträchtigen. Auch M. Tagikawa und Mitarbeiter (60) benutzten Si als

Substrat und beschränkten sich im Übrigen auf die Abscheidung dünner Schichten, die sie nicht näher charakterisierten, sondern nur auf Grund der Röntgenpulverlinien als  $B_{13}P_2$  bezeichneten.

Abgesehen von den unterschiedlichen Angaben über die Zusammensetzung der borreichen Borphosphide stimmen die Autoren weitgehend über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Produkte überein. Sie werden als graue bis schwarze, sehr harte, thermisch stabile und hochschmelzende Festkörper mit Halbleitereigenschaften beschrieben. Sie sind chemisch inert gegen Säuren, auch gegen  $HNO_3$ -HF-Gemische und gegen Königswasser, werden aber in der oxydierenden Natriumperoxidschmelze zerstört.

## 2.5 Das System Bor-Arsen

Die Chemie der binären Bor-Arsenverbindungen weist eine starke Verwandtschaft zu den entsprechenden Bor-Phosphorverbindungen auf, die durch die Homologität der beiden Elemente bedingt ist. Auch im System Bor-Arsen existieren in der Literatur bisher zwei Verbindungstypen. Während H. Moissan (67) noch feststellte, daß amorphes Bor sogar bei  $750^\circ C$  nicht auf Arsen einwirkt, wurde in neuerer Zeit von mehreren Autoren ein Borarsenid BAS durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten. Die Verbindung kristallisiert im kubischen Zinkblendegitter und ist mit dem BP isomorph. Zu ihrer Darstellung sind bisher folgende Verfahren beschrieben worden:



Einkristallines BAS durch chemischen Transport von polykristallinem Material bei Temperaturen unter  $900^\circ C$  (71).

Das kubische Borarsenid  $\text{BAS}$  zersetzt sich beim Erhitzen auf Temperaturen über  $900^\circ\text{C}$  in Arsen und ein borreicherer Arsenid. Dieser Vorgang wurde bereits von J.A. Perri und Mitarbeitern (43) berichtet, der das Zersetzungsprodukt orthorhombisch indizierte, ohne seine Zusammensetzung genauer anzugeben. Die gleiche Beobachtung machten Z.S. Medvedeva und G.D. Mitkina (72) sowie A.F. Radchenko und Z.S. Medvedeva (73), die die Zersetzung von  $\text{BAS}$  zur Herstellung des borreichen Borarsenids benutzten. Die Autoren (73) untersuchten den Vorgang der Zersetzung genauer und stellten fest, daß er im Vakuum bereits bei  $580^\circ\text{C}$  beginnt.

Bei Temperaturen über  $900^\circ\text{C}$  ist das borreiche Arsenid direkt aus den Elementen darstellbar. So erhielt F.V. Williams (68) durch Umsetzen von Arsendampf mit Bor,  $\text{BHal}_3$  oder  $\text{BAS}$  bei  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$  ein Produkt der Zusammensetzung  $\text{B}_5\text{As}$  bis  $\text{B}_7\text{As}$ , das orthorhombisch kristallisiert sein sollte. S.La Placa und B. Post (63) wiesen jedoch darauf hin, daß die Pulveraufnahmen dieser Produkte besser rhomboedrisch zu indizieren seien und V.I. Matcovich (62) ordnete sie als  $\text{B}_{13}\text{As}_2$  in die Reihe der Derivate des  $\alpha$ -rhomboedrischen Bors mit dem Borcarbid-Strukturtyp ein. F.V. Williams berichtete dagegen erneut über die Darstellung von orthorhombischem  $\text{B}_5\text{As}$  bis  $\text{B}_7\text{As}$  durch Einwirkung von Arsendampf auf amorphes oder kristallines Bor, während P.E. Grayson (46) durch Umsetzen von Bor und Arsen im Gewichtsverhältnis 1:7 bei  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  und 75 atm Druck  $\text{B}_{13}\text{As}_2$  erhielt. Zum gleichen Ergebnis ( $\text{B}_{13}\text{As}_2$ ) kamen J. Osugi und Mitarbeiter (75), die ebenfalls Bor und Arsen (Verhältnis 13:2) unter Druck  $1150\text{--}1400^\circ\text{C}$  umsetzten.

Eine genauere Untersuchung des Systems Bor-Arsen stammt von A.A. Eliseev, A.A. Babitsyna und Z.S. Medvedeva (76). Sie setzten Bor-Arsen-Gemische mit verschiedenem Arsengehalt zwischen 2,5 und 97,5 % in evakuierten Quarzampullen bei 600, 800 und  $1100^\circ\text{C}$  um und untersuchten die Produkte mit Röntgenpulveraufnahmen und chemischen Analysen. Im gesamten Zusammensetzungsbereich der Ausgangsverbindungen fanden sie nur zwei verschiedene Produkte: das kubische Borarsenid  $\text{BAS}$  und das höhere Borarsenid, für das sie auf Grund der chemischen Analyse die

stöchiometrische Zusammensetzung  $B_6As$  forderten. Die pyknometrische Dichte von  $3,53 \text{ g/cm}^3$  stimmt ebenfalls besser mit dem für  $B_6As$  erforderlichen Wert ( $3,58 \text{ g/cm}^3$ ) überein als mit dem für  $B_{13}As_2$  ( $3,73 \text{ g/cm}^3$ ).

Ebenso wie im System Bor-Phosphor ergibt sich aus den in der Literatur veröffentlichten Arbeiten keine entgültige Klarheit über Zusammensetzung und Struktur der höheren Bor-Arsen-Phase. Das Bor-Arsen-System ist vielmehr noch weniger bearbeitet als das entsprechende mit Phosphor, wobei auch hier vor allem die Literatur über die Abscheidung aus der Gasphase fehlt. In beiden Systemen existieren außerdem keine Untersuchungen an Einkristallen zur entgültigen Aufklärung der Strukturen der borreichen Verbindungen.

## 2.6 Das System Bor-Antimon

Die erste Untersuchung des Systems Bor-Antimon stammt von H. Moissan (67), der berichtet, daß die beiden Elemente weder feste Lösungen noch Verbindungen miteinander bilden. In neuerer Zeit arbeiteten wieder einige Autoren auf diesem Gebiet, um zumindest die dem BP und BAs homologe Verbindung BSb darzustellen. P.E. Grayson und Mitarbeiter (46) behandelten elementares Bor und Antimon mit Drucken von 75 bis 100 atm bei Temperaturen von 800 bis ca.  $2400^\circ\text{C}$ . In keinem ihrer Versuche konnten sie eine Reaktion der beiden Elemente beobachten. J. Cueilleron und F. Thevenot (70) versuchten mehrere Methoden, um eine Reaktion von Bor und Antimon zu erreichen. Einmal erhitzen sie die beiden Elemente in evakuierten Quarzrohren auf 650 bis  $1000^\circ\text{C}$ , ohne daß eine Reaktion eintrat. Bei der Umsetzung von Borchlorid mit Magnesium-, Aluminium- oder Zinkantimonid bei 700 bis  $800^\circ\text{C}$  erhielten sie immer geringe Mengen von Magnesium- und Aluminiumborid, amorphes Bor und elementares kristallines Antimon. Eine Reaktion des Bors mit Antimon konnten sie auch hierbei nie beobachten. E.V. Clougherty und L. Kaufmann (77) versuchten 1967 nochmals ein BSb durch Umsetzung der Elemente bei hohem Druck zu synthetisieren.

Auch diese Versuche waren ohne Erfolg; aus ihren Ergebnissen schlossen die Autoren, daß das System Bor-Antimon bei 50 Kilobar durch eine Mischungslücke in der flüssigen Phase charakterisiert ist.

So gelang es also bis heute noch nicht, irgendeine binäre Verbindung von Bor und Antimon herzustellen. Untersuchungen mit der Methode der Abscheidung aus der Gasphase sind allerdings in der Literatur überhaupt nicht erwähnt und es bleibt daher abzuwarten, ob man mit der Anwendung dieses Verfahrens möglicherweise zu einem Borantimonid gelangt.

### 3 Aufgabenstellung

Die im vorausgehenden Kapitel beschriebenen Strukturen des  $\alpha$ -rh.,  $\beta$ -rh. und I-tetragonalen Bors sind im wesentlichen die Grundtypen, von denen sich der Großteil der bis jetzt bekannten Boridstrukturen mit ikosaedrischen Gerüsten ableiten läßt. Eine Ausnahme davon bilden lediglich einige Verbindungen, die Verwandtschaft zum II-tetragonalen Bor (78,79) erkennen lassen ( $\text{BeB}_6$ ,  $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ) und bisher ebensowenig wie dieses selbst strukturell aufgeklärt sind (80), sowie die kubischen Boride vom Typ  $\text{MB}_{66}$  (bisher untersucht  $\text{YB}_{66}$  und  $\text{ThB}_{66}$ , 81,82,83), die ebenfalls Ikosaederstruktur besitzen. Die Bildungsbedingungen der  $\alpha$ -rh. und  $\beta$ -rh. sowie der II-tetragonalen Modifikation des elementaren Bors wurden in den letzten Jahren von W. Dietze (84) und K. Ploog (79) in unserem Arbeitskreis unter besonderer Beachtung extrem reiner Versuchsbedingungen genau erforscht. Die pyrolytische Reduktion reiner Borhalogenide mit Wasserstoff erwies sich dabei als das beste Verfahren zur Garantie sauberer Versuchsbedingungen.

Im Anschluß daran öffnet sich ein weites Forschungsgebiet durch die Tatsache, daß die Borstrukturen infolge ihrer offenen Gerüste mit vielen Lücken einerseits, und wegen ihrer komplizierten und oft unbefriedigenden Verknüpfung andererseits, große Bereitschaft zeigen, Fremdatome aufzunehmen.

In verschiedenen Fällen ist der Einbau von Fremdatomen sogar zwingend notwendig für die Bildung eines bestimmten Strukturtyps. Beispiele dafür sind die I-tetragonale Struktur, die nur durch den Einbau von Kohlenstoff oder Stickstoff existenzfähig wird, oder der einfache rhomboedrische Strukturtyp ( $\alpha$ -rh. Bor), der bei hohen Temperaturen ebenfalls nur gebildet wird, wenn Fremdatome, z.B. Kohlenstoff, die Verknüpfung im Inneren der Zelle ermöglichen. H. Schmidt (85) hat zuletzt in unserem Arbeitskreis den Einfluß verschiedener Fremdelemente auf die Bildungsbedingungen der Borgitter untersucht.

Auf dem Gebiet der binären, dreidimensionale Borgerüste enthaltenden Verbindungen des Bors mit den Elementen Phosphor, Arsen und Antimon herrschen nach einer kritischen Durchsicht der Literatur noch weitgehende Unklarheiten. In den Systemen Bor-Phosphor und Bor-Arsen sind zwar Verbindungen beschrieben, die dem Strukturtyp der einfacheren rhomboedrischen Form des Bors angehören sollen, es fehlen aber auf der einen Seite detaillierte Beschreibungen der Strukturen und auf der anderen Seite weichen die Angaben über die chemische Zusammensetzung der betreffenden Substanzen beträchtlich voneinander ab. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, den Einfluß der drei Elemente Phosphor, Arsen und Antimon auf die Bildung der dreidimensionalen Borgitter eindeutig zu klären. Da für ein solches Vorhaben Darstellungsbedingungen höchster Reinheit Voraussetzung sind, war die Verwendung von Schmelz- oder Kristallisationsverfahren, wie sie im Großteil der bisherigen Arbeiten über Phosphor- und Arsenboride angewendet wurden, von vornherein ausgeschlossen. Das Bor zeigt nämlich bei höheren Temperaturen eine beträchtliche Reaktionsfähigkeit und greift die meisten Tiegel- oder Gefäßmaterialien an. Bei der Kristallisation aus metallischen Lösungsmitteln stellen diese selbst eine Quelle für die Verunreinigung der Produkte dar. Jede Anwesenheit von Fremdatomen, außer den im speziellen Fall erwünschten, muß aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da sonst das Entstehen unerwünschter Produkte über eine Gitterindizierung durch die Verunreinigungen nicht zu vermeiden wäre. Es kam also nur das pyrolytische Aufwachsverfahren nach thermischer Reduktion

geeigneter gasförmiger Verbindungen mit Wasserstoff an einem heißen Substrat in Frage. Dieses Verfahren hat darüberhinaus den ganz wesentlichen Vorteil, daß in kinetisch kontrollierter Reaktion auch die Darstellung von Modifikationen ermöglicht wird, die beim Schmelzpunkt instabil sind, da die Abscheidungs-temperatur meist weit unter dem Schmelzpunkt der aufwachsenden Phase liegt. Für unsere Vorhaben ließ sich das Verfahren besonders leicht anwenden, da sowohl von Bor, als auch von Phosphor, Arsen und Antimon leicht flüchtige und in der Hitze von Wasserstoff reduzierbare Halogenide zur Verfügung stehen. Im System Bor-Antimon sollte erforscht werden, ob durch die Anwendung der Gasphasenreduktion überhaupt Borantimonide darstellbar sind.

Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der Erforschung der Bedingungen zur Herstellung der borreichen Boride. Durch die Variation der Reaktionsbedingungen - insbesondere der Substrattemperatur und der Zusammensetzung des zu pyrolysierenden Gasgemisches - in einem weiten Bereich sollte ihr Einfluß auf die Bildung der Produkte geklärt werden. Sehr wesentlich ist natürlich die Zusammensetzung des pyrolysierbaren Gasgemisches: es sollte geklärt werden, welche Folgen die Änderung dieser Größe auf die abgeschiedenen Produkte hat und ob eventuell Boride mit verschiedener Struktur dargestellt werden können. Die notwendige Minimalkonzentration der Fremdatome im Gasgemisch, die noch zur Abscheidung eines Borides führt, sollte ebenso ermittelt werden wie die maximale Aufnahmefähigkeit der Gitter für die Fremdatome.

Für die Versuche im niedrigen Temperaturbereich (ca. 950°C) sollten die Substrate - als solche dienten hier Tantaldrähte - durch elektrische Widerstandsheizung erhitzt werden. Im höheren Temperaturbereich mußte dagegen die induktive Heizung mit einem Hochfrequenzgenerator angewendet werden und Tantal erwies sich oberhalb 1200 °C als unbrauchbar. Hier sollten mit glasigem Bornitrid überzogene Graphitscheiben als Substrat dienen. Nach H. Schmidt (85) wird aus diesen Abscheidungsunterlagen bei unverletztem BN-Überzug bis zu Temperaturen um 1700 °C keine Diffusion von Fremdatomen aus dem Substrat in das aufwachsende Produkt beobachtet. Da es sich häufig als ungünstig für die

Qualität dieser Überzüge erwies, wenn man sie in einer gesonderten Apparatur herstellte und vor der Verwendung erkalten ließ, sollte ein Verfahren entwickelt werden, das das Überziehen des Graphitscheibchens mit Bornitrid unmittelbar vor der Pyrolyse in der gleichen Versuchsapparatur gestattete.

Ein besonderes Interesse galt bei der Darstellung der Boride der Erforschung von Reaktionsbedingungen, unter denen die Produkte möglichst gut kristallin erhalten wurden, um brauchbare Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchungen zu gewinnen. Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der Strukturaufklärung an Hand von Einkristallen der borreichen Bor-Phosphor- und Bor-Arsenphasen. Die dazu nötigen Intensitätsdaten sollten zunächst durch Filmaufnahmen gewonnen werden. Für die Verfeinerung der Strukturen waren dann Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer vorgesehen. Die Auswertung der Meßdaten sollte über die üblichen Rechenverfahren an der TR 440-Rechenanlage der Bayerischen Akademie der Wissenschaften erfolgen.

#### 4 Beschreibung der Ergebnisse der präparativen Arbeiten

##### 4.1 Pyrolysen von Bor- und Phosphorhalogeniden

###### 4.1.1 Versuche bei 950 °C Substrattemperatur

Die Versuchsapparatur ist in Abschnitt 7.2 beschrieben; als Substrat diente widerstandsgeheizter Tantaldraht. Das Molverhältnis  $BBr_3:PBr_3$  im Gasgemisch wurde von 50:1 bis 1:1 variiert. Die Menge des abgeschiedenen Produktes hing bei einer bestimmten Reaktionsdauer von der Strömungsgeschwindigkeit des zu pyrolysierenden Gasgemisches und besonders stark von der absoluten Höhe des Bortribromiddampfdruckes ab. Bei der niedrigen Pyrolysetemperatur sind die Reaktionsgleichgewichte noch nicht vollständig auf die Seite der Zersetzung der Halogenide verschoben. Da das Reaktionsgefäß ziemlich weit dimensioniert war, konnte außerdem ein beträchtlicher Teil des Gasstromes das Gefäß passieren, ohne in die unmittelbare Nähe des

Substrates zu gelangen. Ein weiterer Teil des Gasgemisches wurde überdies in Nebenreaktionen verbraucht, deren Produkte sich in Form von gelben bis roten Niederschlägen an den Gefäßwänden absetzten. Bei diesen Produkten handelte es sich wohl um gemischte höhere Halogenide von Bor und Phosphor, die sich in der weiteren Umgebung des Substrates bildeten und bei der niedrigen Reaktionstemperatur noch nicht pyrolytisch reduzierbar waren. Die Versuche mußten aus diesen Gründen über mehrere Stunden ausgedehnt werden, um eine ausreichende Menge Produkt für die Untersuchungen abzuschneiden. Nach etwa 3 Stunden Versuchsdauer waren bei 12 l/h Strömungsgeschwindigkeit und 100 Torr  $\text{BBr}_3$ -Dampfdruck die Abscheidungen etwa 2 mm dick. Bei höherer Strömungsgeschwindigkeit (Versuche 6 und 7) betrug die Dicke etwa 2,5-3 mm nach 3 Stunden. Bei Versuch 9 und 10 mit 40 bzw. 20 Torr  $\text{BBr}_3$ -Dampfdruck waren bei 12 l/h Strömungsgeschwindigkeit nach 4 bzw. 5 Stunden nur etwa 2 bzw. 1 mm aufgewachsen und bei Versuch 8 mit 7 l/h waren für die ca. 2 mm dicke Abscheidung 7,5 Stunden erforderlich.

Versuch 1 war als Test für die Apparatur gedacht. Es wurde ausnahmsweise nicht bei 950 sondern bei 1150 °C nur  $\text{BBr}_3$  pyrolysiert. Es wurden zwei Modifikationen des elementaren Bors miteinander vermengt abgeschieden: mattgraues mikrokristallines  $\beta$ -rh. Bor und glänzendes gröber kristallines II-tetragonales Bor. Das Ergebnis stimmt mit den Angaben von K. Ploog (79) und H. Schmidt (85) für Borpyrolysen bei 1150 °C überein. Bei den Versuchen 2 und 3 (ab hier Substrattemperatur 950 °C) wurden dem Gas bereits kleine Mengen  $\text{PBr}_3$  beigemischt. Die Molverhältnisse waren 50:1 und 35:1. In beiden Abscheidungen waren wieder zwei verschiedene Substanzen: gleichmäßig aufgewachsenes kompaktes graues parakristallines Bor mit matter Oberfläche und klumpenförmiges erdfarbenes  $\alpha$ -rh. Bor. Phosphor war in beiden Abscheidungen nicht nachzuweisen. Erst die weitere Erhöhung des Phosphoranteils im Gasgemisch auf das Molverhältnis 20:1 führte zur Abscheidung eines phosphorhaltigen Produktes (Versuch 4). 6,4 Gew.% P wurden in diesem Produkt gefunden. Der prozentuale Phosphorgehalt in den Abscheidungen stieg dann bei weiterer Vergrößerung des Phosphoranteils im Gasgemisch kontinuierlich an bis zu einem Wert von 24,1 Gew.% bei einem

Molverhältnis 1:1 (Tab. 2). Die bei 12 l/h Strömungsgeschwindigkeit hergestellten Produkte (Versuche 4, 5, 9 und 10) waren teils matt hell- bis dunkelgrau, teils auch metallisch glänzend, sehr hart und nur mit großer Gewalt zu zerkleinern. Alle waren sehr mikrokristallin, ergaben aber scharfe Debye-Scherrer-Linien. Mit den höheren Strömungsgeschwindigkeiten (Versuche 6 und 7) waren zwar auch phosphorhaltige Produkte entstanden. Diese waren jedoch dunkler und von viel geringerer mechanischer Festigkeit. Ihre Pulveraufnahmen zeigten keine (Versuch 7) oder stark verwaschene Linien (Teile von Versuch 6) der Bor-Phosphor-Phase. Die hohe Strömungsgeschwindigkeit hatte also zu unkontrolliertem Aufwachsen und damit zur Bildung amorpher Produkte geführt. Dabei erwies sich Versuch 6 mit 16 l/h Strömungsgeschwindigkeit noch als teilweise kristallin, Versuch 7 mit 20 l/h dagegen als völlig amorph. Die Dichten der phosphorhaltigen Produkte stiegen parallel mit dem Phosphorgehalt von 2,37 g/cm<sup>3</sup> (Versuch 4) auf 2,55 g/cm<sup>3</sup> (Versuche 9 und 10). Die Dichte der amorphen Produkte ist kleiner als die der kristallinen mit gleichem Phosphorgehalt.

Die Untersuchung der Produkte ergab, daß weder die analytische Zusammensetzung noch die Dichte über den gesamten Bereich des Substrates homogen waren. Die Bereiche aus der Unterseite der Drahtbiegung enthielten immer mehr Phosphor und besaßen eine größere Dichte als die bei der Abscheidung weiter oben befindlichen. Zwei Gründe können dafür als Erklärung dienen. Erstens ist der Draht oben, wo er an den Tantal-elektroden befestigt ist, durch Wärmeableitung kühler als im unteren Bereich, wo die Temperatur, wie stets, gemessen wurde, was eine andere Zusammensetzung des Produkts zur Folge haben könnte. Zweitens könnte das Gasgemisch, das von unten an den Draht herangeführt wird, bereits beim Eintritt in die heiße Zone, also an der Drahtbiegung, an dem leichter pyrolysierten PBr<sub>3</sub> verarmen. Dieses schied sich also bevorzugt unten ab; weiter oben ist dann nicht mehr genügend vorhanden und die Abscheidung enthielte weniger Phosphor. Aus den Analysenwerten ließ sich aber nicht entscheiden, ob ein Gemisch von diskreten Verbindungen vorlag, oder ob der Phosphorgehalt ein und der

selben Phase kontinuierlich von unten nach oben abnahm. Die Debye-Scherrer-Aufnahmen, die für alle phosphorhaltigen Produkte die gleichen Linien mit geringen Unterschieden in den Intensitäten zeigten, lassen jedoch nur die zweite Möglichkeit zu: einheitliche Phase mit Phasenbreite.

| Nr. | Molverh.<br>BBr <sub>3</sub> :PBr <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> (l/h) | Produkte                  | Gew.% P |      | Dichte (g/cm <sup>3</sup> ) |      |
|-----|------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------|------|-----------------------------|------|
|     |                                                |                      |                           | unten   | oben | unten                       | oben |
| 1   | nur BBr <sub>3</sub>                           | 9                    | β-rh. Bor<br>II-tetr. Bor | kein P  |      | 2,33<br>2,36                |      |
| 2   | 50:1                                           | 12                   | α-rh. Bor<br>amorphes Bor | kein P  |      | 2,45<br>2,33                |      |
| 3   | 35:1                                           | 12                   | α-rh. Bor<br>amorphes Bor | kein P  |      | 2,45<br>2,33                |      |
| 4   | 20:1                                           | 12                   | rh. Borphosphid           | 6,4     | -    | 2,44                        | 2,37 |
| 5   | 10:1                                           | 12                   | rh. Borphosphid           | 13,0    | 8,6  | 2,48                        | 2,47 |
| 6   | 10:1                                           | 16                   | rh. Borphosphid           | -       | -    | 2,51                        | 2,50 |
| 7   | 7:1                                            | 20                   | rh. Borphosphid           | 20,8    |      | 2,49                        |      |
| 8   | 3:1                                            | 7                    | rh. Borphosphid           | 18,0    | 15,0 | 2,53                        | 2,50 |
| 9   | 2:1                                            | 12                   | rh. Borphosphid           | 23,6    | 20,8 | 2,55                        | 2,53 |
| 10  | 1:1                                            | 12                   | rh. Borphosphid           | 24,1    |      | 2,56                        | 2,55 |

Tab. 2 Phosphorgehalt und Dichten der Produkte bei verschiedenen Molverhältnissen BBr<sub>3</sub>:PBr<sub>3</sub> im Gasgemisch Substrattemperatur 950 °C

Bei Versuch 8 wurde der Tantaldraht nicht in Form einer vertikal angebrachten Schlaufe, sondern waagrecht befestigt, um auf diese Weise nur eine horizontale "geheizte Ebene" zu haben. Auch hier wurde wieder das gleiche Resultat beobachtet: das Produkt an der Drahtunterseite enthielt mehr Phosphor als das von der Oberseite. Eine Trennung in diskrete Bereiche war nicht möglich. In anderer Hinsicht war das Ergebnis dieses Versuches aber aufschlußreich. Die kleiner gehaltene Strömungsgeschwindigkeit führte zu einem besser kristallisierten Produkt. Auf einer einheitlichen und kompakten Abscheidung sah man unter dem Mikroskop, daß seine Oberfläche von zahllosen ineinander verschachtelten Kristallflächen gebildet war. Auf der Oberseite (im Strömungsschatten) waren sie wesentlich besser ausgebildet als an der Unterseite.

In dem Bestreben, Abscheidungsprodukte mit homogener Zusammensetzung zu erhalten, wurde im Anschluß an diese Versuche mit verschiedenen Änderungen der Abscheidungsunterlage experimentiert. Bei drei Pyrolysen wurde der Tantaldraht soweit als möglich zu einem dünnen Band gehämmert und bei zwei weiteren wurde ein Stück dünnes Tantalblech als Substrat verwendet. Die Substrate wurden immer waagrecht befestigt. Beide Methoden führten jedoch nicht zum Ziel, denn die sehr dünnen Substrate begannen sich beim Glühen zu verbiegen, wodurch die Abscheidungen nicht mehr fest hafteten, sondern aufsprangen und völlig uneinheitlich wurden. Es wurde immer ein ganz unübersichtliches Gemisch von verschiedenen Modifikationen und verschiedener Kristallinität erhalten.

#### 4.1.2 Versuche bei 1100-1200 °C Substrattemperatur

Der Versuchsaufbau der ersten Experimentreihe mit Tantaldraht als Substrat hatte sich für die Abscheidung von homogenen Produkten nicht bewährt, auch nicht, als die biegsamen Tantalunterlagen in der Apparatur waagrecht befestigt wurden. Deshalb wurden für die zweite Versuchsreihe massive Tantalscheiben als Substrat benutzt, die durch ein Hochfrequenzfeld aufgeheizt wurden. Das Tantal war als Abscheidungsunterlage bei 1200 °C noch brauchbar. Die Reaktion mit dem aufwachsenden Bor, die bei 950 °C noch unbedeutend war und höchstens zu sehr dünnen Überzügen um den Draht führte, war allerdings bei der höheren Temperatur schon ausgeprägter und ergab deutlich sichtbare Schichten von Tantalborid zwischen dem Substrat und den darauf aufwachsenden tantalfreien Borabscheidungen.

Zwei Vorversuche wurden mit der neuen Anordnung bei 950 °C unternommen um zu testen, ob unter dem Einfluß des Hochfrequenzfeldes die gleichen Produkte gebildet werden wie an den widerstandsgeheizten Substraten. Neben  $\alpha$ -rh. Bor unmittelbar auf der Tantaloberfläche war auch hier die Bor-Phosphor-Phase das Hauptprodukt. Die Bildung des  $\alpha$ -rh. Bors ist damit zu erklären, daß bei bereits aufgeheiztem Substrat die Bor- und Phosphorhalogenid-

gefäße nacheinander geöffnet wurden. Auf diese Weise wurde von dem zuerst in der Reaktionszone ankommenden  $\text{BBr}_3$  das  $\alpha$ -rh. Bor gebildet und erst etwas später begann darauf die Bor-Phosphor-Phase zu wachsen. Die Aufwachsgeschwindigkeiten waren nach wie vor recht klein, da das verwendete Quarz- Pyrolysenrohr einen zu großen Durchmesser hatte. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 l/h wurden 5 Stunden für eine Abscheidung von 0,5 mm Dicke benötigt. Bei hohem Phosphoranteil (Versuch 12) war die Kristallinität schlechter und die Menge der gelben Nebenprodukte an der Gefäßwand sehr groß.

Für die eigentliche zweite Versuchsreihe wurde ein engeres Zersetzungsrohr gewählt und der Gasstrom bis unmittelbar auf das Substrat geführt. Dadurch konnte mit erheblich geringerer Strömungsgeschwindigkeit (gesamt 2,5-3 l/h) die gleich Aufwachsrate erzielt werden. Die Versuchsreihe wurde wieder mit sehr geringem Phosphoranteil begonnen. Mit dem Molverhältnis 40:1 (Versuch 13) wurde ein sprödes mattgraues Produkt mit eingelagerten glänzenden Bereichen gewonnen, ein nicht trennbares Gemisch von  $\beta$ -rh. und wenig II-tetragonalem Bor der Dichte 2,36-2,37 g/cm<sup>3</sup>. Phosphor konnte in dieser Abscheidung nicht nachgewiesen werden. Versuch 14 ergab bei einem Molverhältnis von 30:1 ebenfalls noch ein uneinheitliches Produkt, das aber bereits Bereiche von gröber kristalliner Bor-Phosphor-Phase enthielt, neben viel  $\beta$ -rh. Bor. Mit einer weiteren Steigerung des Phosphorgehaltes auf das Molverhältnis 20:1 (Versuch 15) bildete sich eine einheitliche Abscheidung von hellgrauer Farbe. Unter dem Mikroskop sah man an dem 7,9% P enthaltenden Produkt wieder die von Versuch 8 bekannten Kristallflächen. Bei den zuletzt erwähnten Versuchen traten die gelben Niederschläge an der Gefäßwand nicht auf. Sie sind offensichtlich von einem größeren Phosphoranteil im Gasgemisch abhängig. Das Produkt von Versuch 16 (Molverhältnis 10:1) war dem vorhergegangenen in Aussehen und Kristallinität sehr ähnlich. Es bildeten sich aber bereits in geringem Maße gelbe Niederschläge an der Wand des Zersetzungsgefäßes. In den folgenden Versuchen 17-19 (Molverhältnisse 5:1, 2:1 und 1:1) stieg die Menge der Nebenprodukte stark an, die besonders bei den Versuchen 18 und 19 als

dunkelroter Belag die Gefäßwand vor allem oberhalb der Reaktionszone bedeckten. Die Menge des aufgewachsenen Produkts sank infolge des geringeren  $\text{BBr}_3$ - Partialdrucks und die Kristallinität der Abscheidungen wurde mit steigendem Phosphorgehalt im Gasgemisch ebenfalls schlechter. Bei allen drei Versuchen war zwar Bor-Phosphor-Phase aufgewachsen, während aber bei Versuch 17 die Oberfläche der Abscheidung noch größtenteils von den bekannten Kristallflächen gebildet wurde, waren diese bei Versuch 18 und 19 nicht mehr zu sehen. Diese Produkte waren einheitlich grau und mikrokristallin mit glänzender Bruchfläche. Sie enthielten von allen Abscheidungen der zweiten Versuchsreihe am meisten Phosphor und hatten die größte Dichte.

Bei Versuch 19 (Molverhältnis 1:1) war auf dem mikrokristallinen Untergrund an mehreren Stellen ein schwarzes Produkt in Form von größeren Knollen aufgewachsen, die nach dem Zerkleinern im Mörser ein hellbraunes Pulver ergaben. Ihre Untersuchung zeigte, daß sie schwerer als Bromoform waren und mit ca. 60 Gew.% viel mehr Phosphor enthielten als unsere bisherigen Substanzen. Die Debye-Scherrer-Aufnahme enthielt neben einigen schwachen Reflexen fünf markante Linien, die an Hand der ASTM-Kartei dem kubischen Borphosphid BP zugeordnet werden konnten. Dieses phosphorreiche Borphosphid konnte also bei dem hohen Phosphoranteil im Pyrolysegas erstmals in unseren Versuchen dargestellt werden. Es war mit etwas  $\beta$ -rh. Bor vermischt, von dem die restlichen schwachen Röntgenreflexe stammen. Damit findet auch der um ca. 15% gegenüber der Theorie zu niedrige Phosphorgehalt der Knollen eine Erklärung.

Bei Versuch 20 wurde der Phosphoranteil im Gasgemisch nochmals verdoppelt (Molverhältnis 1:2). Die bisher bekannten grauen bis schwarzen Abscheidungen wurden dabei überhaupt nicht mehr gebildet. Es entstanden lediglich einige kleine Kristalle, die im auffallenden Licht rot aussahen. Eine Röntgenpulveraufnahme zeigte, daß es sich auch hierbei um das kubische Borphosphid BP handelte.

Auch in der zweiten Versuchsreihe stiegen Dichte und Phosphorgehalt der Produkte kontinuierlich mit der Erhöhung des Phosphoranteils im Gasgemisch (Tab. 3). Der Phosphorwert

von Versuch 19 ist etwas zu hoch, weil ein kleiner Teil eines BP-Knollens nicht vollständig entfernt werden konnte.

| Vers. Nr. | Molverh. $BBr_3:PBr_3$ | Produkte                           | Gewichts- % P               | Dichte (g/ccm) |
|-----------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------|
| 13        | 40:1                   | $\beta$ -rh. Bor + II-tetrag. Bor  | kein P                      | 2,36           |
| 14        | 30:1                   | $\beta$ -rh. Bor + rh. Borphosphid | Analyse des Gemisches: 2,2% | 2,40           |
| 15        | 20:1                   | rh. Borphosphid                    | 7,9                         | 2,43           |
| 16        | 10:1                   | rh. Borphosphid                    | 10,1                        | 2,45           |
| 17        | 5:1                    | rh. Borphosphid                    | 16,1                        | 2,53           |
| 18        | 2:1                    | rh. Borphosphid                    | 26,6                        | 2,54           |
| 19        | 1:1                    | rh. Borphosphid + kubisches BP     | 27,5                        | 2,56           |
| 20        | 1:2                    | kubisches BP                       | -                           | -              |

Tab. 3 Phosphorgehalt und Dichten der Produkte bei verschiedenen Molverhältnissen  $BBr_3:PBr_3$  im Gasgemisch Substrattemperatur 1100-1200 °C

Durch die Verwendung der stabilen Tantalscheiben als Substrat konnte das Ziel dieser Versuchsreihe, Produkte mit weitgehend homogener Zusammensetzung darzustellen, erreicht werden. Die höhere Pyrolysetemperatur und die wesentlich geringere Gesamtströmungsgeschwindigkeit von ca. 3 l/h hatten eine verbesserte Kristallinität der Abscheidungen zur Folge. Auffällig ist wiederum, daß die Kristallinität mit zunehmendem Phosphorgehalt der Gasphase schlechter wird. Während bei Molverhältnissen von 20:1 bis 5:1 Produkte mit gut ausgebildeten Kristallflächen erhalten wurden (Abb. 8), deren Debye-Scherrer-Reflexe eine beginnende Vorzugsorientierung der Kristallite zeigten, wurde bei den Molverhältnissen 2:1 und 1:1 nur mikrokristallines Material erhalten.

Auch bei dieser Versuchsreihe zeigten alle phosphorhaltigen Produkte unabhängig von ihrer unterschiedlichen analytischen Zusammensetzung die gleichen Debye-Scherrer-Linien. Bei einem bestimmten Mindestangebot an Phosphor entsteht also ein

Gittertyp, der dann noch weiteren Phosphor aufnehmen kann bis zu einem bestimmten Maximalwert, der nach den vorliegenden Versuchen bei 26 bis 27 Gew.% liegt. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen  $B_{13}P_2$  oder  $B_{12}P_2$  mit theoretischen Phosphoranteilen von 30,6 bzw. 32,3 Gew.% konnten in unseren Versuchen bisher nicht dargestellt werden. Andererseits stimmten aber die an unseren Produkten gefundenen Netzebenenabstände und die Intensitäten der Debye-Scherrer-Aufnahmen gut mit den Angaben von V.I. Matcovich (54) für das  $B_{13}P_2$  überein. Um diese Unklarheiten mittels einer Strukturbestimmung zu beseitigen, war es das vordringliche Ziel der weiteren Arbeit, Einkristalle der Phase herzustellen. Zu diesem Zweck sollte in den nächsten Versuchsreihen die Substrattemperatur weiter erhöht werden, da eine höhere Temperatur auf der Abscheidungsoberfläche die Beweglichkeit der Gitterbausteine vergrößert und damit das Wachstum von größeren Einkristallen gegenüber zu häufiger Keimbildung begünstigen sollte.

#### 4.1.3 Versuche bei 1300-1500 °C Substrattemperatur

Als Abscheidungsunterlagen dienten bei dieser und allen späteren Versuchsreihen mit glasigem Bornitrid überzogene Graphitschibchen. Der Graphit ermöglichte als elektrischer Leiter das Aufheizen des Substrates im Hochfrequenzfeld und der Überzug von Bornitrid diente zur Verhinderung der Reaktion des graphitischen Kohlenstoffs mit dem aufwachsenden Bor. Gleichzeitig mit der erhöhten Abscheidungstemperatur sollte ein geringes Angebot an pyrolysierbarem Gas, d.h. an Gitterbausteinen die Ausbildung größerer Einkristalle durch Unterdrückung zu häufiger Keimbildung fördern. Es wurden also die recht niedrigen Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten der vorangegangenen Versuche beibehalten.

Für zwei Pyrolyse bei 1300 bzw. 1400 °C (Versuche 21 und 22) wurde ein Molverhältnis von 15:1 festgelegt, das in dem Zusammensetzungsbereich liegt, in dem bisher die beste Kristallinität zu beobachten war. Die Abscheidungen bestätigten unsere

Vermutungen bezüglich des Einflusses der Substattemperatur auf die Kristallinität. Bei Versuch 21 waren auf mikrokristallinem grauem Untergrund nur gegen den Rand des Scheibchens hin einzelne Wulste gröber kristallinen Materials aufgewachsen. Hier waren die von früher bekannten Kristallflächen besonders schön zu sehen. Mit  $1400^{\circ}\text{C}$  erhielten wir aber schon ein Produkt (Versuch 22), das nicht mehr eine vollkommen kompakte, überall gleich dicke Schicht mit vorwiegend glatter Oberfläche darstellte. Hier begann bereits die Zerklüftung in einzelne keulenförmige Bereiche, wie wir sie später bei noch höheren Temperaturen in verstärktem Maße beobachten konnten. Einkristalle wurden bei beiden Versuchen noch nicht gebildet.

Bei  $1500^{\circ}\text{C}$  Abscheidungstemperatur wurde wieder eine Versuchsreihe mit verschiedenen Molverhältnissen durchgeführt, um festzustellen, welche Bormodifikationen bzw. Bor-Phosphorverbindungen aus dem jeweiligen Gasgemisch entstehen und wie gut ihre Kristallinität war. Eine Pyrolyse von  $\text{BBr}_3$  allein (Versuch 23) brachte grauschwarzes  $\beta$ -rh. Bor in grobkristalliner Form. Drei weitere Versuche (24 bis 26) mit den geringen Phosphoranteilen 40:1, 33:1 und 25:1 ergaben Abscheidungen, die einander sehr ähnlich waren. Infolge des hohen  $\text{BBr}_3$ -Partialdrucks von 200 Torr waren innerhalb von fünf Stunden beträchtliche Mengen Produkt aufgewachsen. Es handelte sich immer um graues bis schwarzes Material, das stark zerklüftet, teils als dicke Wulste, teils als schlanke "Bäumchen" von grober Kristallinität abgeschieden worden war. Dichtebestimmungen und Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß diese Produkte keine homogene Zusammensetzung besaßen. Die ausgewählten Bruchstücke besaßen Dichten zwischen  $2,36$  und  $2,43 \text{ g/cm}^3$  und auf den Röntgenaufnahmen erschienen neben den Linien der bekannten Bor-Phosphor-Phase auch mehr oder weniger intensiv die Reflexe des  $\beta$ -rh. Bors. Es handelte sich also um Gemische dieser beiden Phasen.

Für die nächste Pyrolyse (Versuch 27) wurde der Phosphoranteil auf ein Molverhältnis von 20:1 gesteigert. Auch dieses Produkt besaß keine glatte Oberfläche. Neben Kristallen mit teilweise sehr gut ausgebildeten Flächen am Untergrund war eine große Zahl von "Türmchen" 2 bis 4 mm hoch aufgewachsen (Abb. 9).



Abb. 8 und 9 Zwei Oberflächenformen des rh. Borphosphids. Links die ineinander verschachtelten Kristallflächen eines kompakten, bei 1200 °C abgeschiedenen Produkts. Rechts zerklüftetes Material mit verzwilligten Kristallen am Untergrund; Substrattemperatur 1500 °C. Kantenlängen: links 0,6 rechts 3,0 mm.

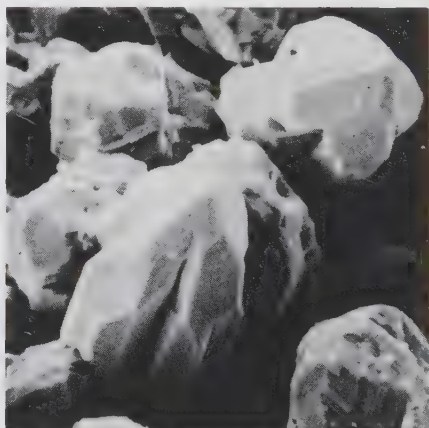


Abb. 10 und 11 Bor-Phosphor-Phase: links die Spitze eines wulstförmigen Aufwuchses, mehrere mm über der Substratoberfläche; rechts verzwilligte Kristalle mit ihren charakteristischen Einschnitten. Substrattemperatur 1500 °C. Kantenlängen: links 0,6 rechts 0,3 mm

Auf der einen Seite des Scheibchens, die offensichtlich im Hauptgasstrom lag, waren diese sehr dick und als einzelne kaum mehr zu unterscheiden. Ihre Oberseite wurde von den von früher bekannten Kristallflächen gebildet (Abb. 10). In der Mitte des Scheibchens und zur anderen Seite hin hatte sich viel weniger Produkt abgeschieden. Hier standen die schlanken Türmchen alle völlig isoliert. Sie waren etwa 3 bis 5mal so hoch wie dick und hatten auch zum Teil gut ausgebildete Kristallflächen. Das auffallendste Kennzeichen all dieser Stäbchen waren "Einkerbungen" an den Flächen parallel zur Stäbchenachse (Abb. 11). Röntgenpulveraufnahmen von verschiedenen Bereichen der Abscheidung zeigten, daß das Produkt homogen nur aus Bor-Phosphor-Phase bestand. Infolge des grobkristallinen Aufbaus der Abscheidung waren die Reflexlinien größtenteils zu Punkten aufgelöst. Die Versuche 28 und 29 mit Molverhältnissen von 15:1 und 10:1 brachten ganz ähnliche Ergebnisse. Auch hier besaßen sämtliche Kristalle die unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren Einschnitte an ihrer Längsachse. Diese Morphologie wurde im Laufe der Untersuchungen als charakteristisch dafür erkannt, daß alle diese Kristalle verzwillingt oder verviellingt waren. Davon abgesehen hatten aber die zuletzt verwendeten Versuchsbedingungen zum ersten Mal die Darstellung einkristallinen Materials der Bor-Phosphor-Phase ermöglicht.

Die Dichtebestimmungen und Analysen ergaben erwartungsgemäß wieder ein kontinuierliches Ansteigen der Werte parallel zur Zunahme des Phosphorgehalts im Gasgemisch (Tab. 4). Die Versuche 24 bis 26 lieferten infolge ihrer inhomogenen Zusammensetzung schwankende Werte für die Dichte und ihr Phosphorgehalt konnte nur aus einem Gemisch von Bor-Phosphor-Phase und  $\beta$ -rh. Bor bestimmt werden. Auf Versuche mit noch höherem Phosphoranteil im Gasgemisch wurde innerhalb dieser Reihe verzichtet, da bereits von früher bekannt war, daß die optimale Kristallinität der Produkte bei Molverhältnissen zwischen 20:1 und 10:1 erreicht wird.

| Vers.<br>Nr. | Molverhältnis<br>$\text{BBr}_3:\text{PBr}_3$ | Produkte                              | Gewichts<br>% P | Dichte<br>(g/ccm) |
|--------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------|
| 23           | nur $\text{BBr}_3$                           | $\beta$ -rh. Bor                      | kein P          | 2,33              |
| 24           | 40:1                                         | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid | Gemisch<br>4,3  | 2,36-<br>2,42     |
| 25           | 33:1                                         | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid | Gemisch<br>4,8  | 2,36-<br>2,42     |
| 26           | 25:1                                         | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid | Gemisch<br>5,5  | 2,36-<br>2,43     |
| 27           | 20:1                                         | rh. Borphosphid                       | 9,3             | 2,48              |
| 28           | 15:1                                         | rh. Borphosphid                       | 14,1            | 2,54              |
| 29           | 10:1                                         | rh. Borphosphid                       | 19,7            | 2,56              |

Tab. 4 Phosphorgehalt und Dichten der Produkte bei verschiedenen Molverhältnissen  $\text{BBr}_3:\text{PBr}_3$  im Gasgemisch  
Substrattemperatur 1500 °C

Nachdem mit den bisherigen Versuchen eindeutig bewiesen wurde, daß die Kristallinität der Bor-Phosphor-Phase mit steigender Substrattemperatur erheblich besser wurde, sollte in den beiden folgenden Versuchen der Einfluß zweier anderer Parameter, nämlich der Menge an angebotenen pyrolysisierbaren Gasen und der Geschwindigkeit des Gasstroms, untersucht werden. Versuch 30 bestand aus drei Teilen, in denen bei gleichen Strömungsgeschwindigkeiten und gleichem Molverhältnis 10:1, aber unterschiedlichen absoluten Dampfdrücken ( $\text{BBr}_3$ : 50, 100 und 200 Torr;  $\text{PBr}_3$ : 5, 10 und 20 Torr) pyrolysiert wurde. Um etwa die gleiche Menge an Produkt zu erhalten, wurde die Versuchsdauer von 3 Std. im ersten Teil auf 2 bzw. 1,5 Std. im zweiten und dritten Teil verkürzt.

Bei allen drei Pyrolysen wurden gut kristalline Abscheidungen erhalten, so daß auffallende Unterschiede in der Kristallinität nicht festgestellt werden konnten. Ein gewisser Trend geht wohl in Richtung des dritten Versuches, wo die größte Zahl gut ausgebildeter, vor allem kleinerer Kristalle auftrat. Die Ursache dafür ist aber wohl weniger das größere Halogenidangebot, als vielmehr die kürzere Versuchsdauer, denn

offensichtlich verwachsen die Kristalle im Laufe einer längeren Abscheidungszeit immer stärker.

Bei Versuch 31 wurden die absoluten Dampfdrucke konstant gehalten und die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs variiert. Sie betrug im ersten Teil des Versuches 2 und im zweiten 3 l/h. Auch hier konnten an den Produkten nur leichte Unterschiede in der Kristallinität festgestellt werden, wobei die niedrigere Strömungsgeschwindigkeit die etwas besser entwickelten Kristalle brachte.

Zusammengefaßt läßt sich über diese Versuche sagen, daß innerhalb der gewählten Grenzen weder die Änderung der pyrolysierbaren Gasmenge noch der Strömungsgeschwindigkeit entscheidende Unterschiede in der Kristallinität der Produkte brachte. Aus den leichten Trends in den Resultaten kann man folgendes entnehmen:

- 1) Die Menge der angebotenen pyrolysierbaren Gase sollte nicht zu klein sein, da sonst das ordnungsgemäße Weiterwachsen der Kristallite gestört wird, andererseits aber auch nicht so groß, daß ein schnelles unkontrolliertes Wachstum stattfindet.
- 2) Die Geschwindigkeit des Gasstroms sollte klein gewählt werden, um die Wachstumsvorgänge auf der Substratoberfläche weitgehend von der Diffusion der Bausteine kontrollieren zu lassen.
- 3) Die zeitliche Dauer der Pyrolyse ist sicher von großer Bedeutung, denn die anfänglich sauber ausgebildeten kleinen Kristalle wachsen nicht in idealer Weise weiter, sondern bei ihrer Vergrößerung treten Störungen, z.B. erneute Keimbildung auf, die zu Verzwilligung und Vervielfachung und zur Bildung größerer Kristall-Agglomerate führen, die bei unseren Substanzen meist nicht trennbar sind.

#### 4.1.4 Versuche bei 1700 bis 1900 °C Substrattemperatur

Für Röntgenstrukturuntersuchungen erwiesen sich die Kristalle, die in der vorangegangenen Versuchsreihe erhalten wurden, als untauglich, da sie sämtlich verzwilligt oder noch stärker verwachsen waren. Nicht einmal die kleineren Exemplare bildeten davon eine Ausnahme. Da aber die Darstellung sauberer Einkristalle unbedingte Voraussetzung für die Aufklärung der Struktur war, wurden zwei Änderungen in der Versuchsführung vorgenommen. Erstens wurde die Substrattemperatur noch weiter erhöht und zweitens die Dauer der Pyrolysen erheblich verkürzt (auf 15 bis 30 min). Dadurch wird zwar in Kauf genommen, daß nur eine geringe Menge Produkt aufwächst, wodurch chemische Analysen kaum mehr durchgeführt werden können. Verhindert sollte damit aber werden, daß anfänglich sauber aufgewachsene kleine Kristalle im Verlauf längerer Zeit zu größeren Agglomeraten verwachsen. Für Versuch 32 wurde das bisher als günstig bekannte Molverhältnis 15:1 gewählt. Außerdem sollte die Brauchbarkeit der vorgefertigten BN-Überzüge für Temperaturen von ca. 1750 °C getestet werden.

Wie erwartet war in der kurzen Versuchsdauer nur sehr wenig Produkt aufgewachsen. Der Bornitridüberzug auf dem Kohlescheibchen, der besonders gut gelungen war, hatte der hohen Abscheidungstemperatur standgehalten. Auf dem Scheibchen befand sich auf grobkristallinem Untergrund eine große Zahl von Einkristallen. Diese konnten sehr leicht abgelöst werden, da sie auf dem Untergrund fast nicht angewachsen waren. Die größten von ihnen hatten eine Kantenlänge von 0,1 mm (unter dem Mikroskop geschätzt), die meisten waren jedoch erheblich kleiner. Ein Teil der größeren Kristalle war verwachsen, es fanden sich aber auch viele, die unter dem Mikroskop völlig regelmäßig ausgebildet erschienen. Im Unterschied zu den früheren Kristallen hatten sie nicht die Stäbchenform, was aber vermutlich auf die kurze Wachstumsdauer zurückzuführen ist. Auch die charakteristischen Einschnitte, die ein Zeichen der Verzwilligung der Kristalle waren, wurden nirgends mehr beobachtet. Röntgenpulveraufnahmen des Produkts bestätigten seine Identität mit der früher erhaltenen Bor-Phosphor-Phase. Die Bestimmung der Dichte der kleinen

Einkristalle konnte nach der Schwebemethode nicht durchgeführt werden, da sie mit bloßem Auge nicht mehr zu sehen waren. An größeren Teilchen wurden Werte von  $2,56 - 2,57 \text{ g/cm}^3$  ermittelt.

In einer Versuchsreihe sollten nun wieder wie bisher Gasgemische mit variablem Molverhältnis  $\text{BBr}_3:\text{PBr}_3$  bei Substrattemperaturen zwischen  $1650$  und  $1800^\circ\text{C}$  pyrolysiert werden. Die Versuche sollten jeweils aus zwei Teilen mit identischen Parametern bestehen, wobei im ersten Teil bei kurzer Pyrolysendauer schöne Einkristalle und im zweiten unter gleichen Bedingungen mit längerer Abscheidungsdauer genügend Material zu Zwecken der Analyse und Dichtebestimmung gewonnen werden sollte. Für diese Versuchsreihe wurden ebenfalls noch vorgefertigte BN-Überzüge verwendet. Dabei zeigte sich aber, daß diese für derart hohe Temperaturen normalerweise nicht mehr geeignet sind, und sie nur aushalten, wenn sie, wie der in Versuch 32 verwendete, besonders dick sind und keinerlei Beschädigung aufweisen. Nur bei einem von den insgesamt verwendeten acht Substraten hielt der BN-Überzug einer Temperatur von  $1650^\circ\text{C}$  stand, in allen anderen Fällen wurden sie zerstört. Die Zerstörung der Überzüge geht offensichtlich von kleinen Sprüngen oder dünnen Stellen aus, durch die der bei diesen Temperaturen sehr reaktionsfähige Kohlenstoff in das aufwachsende Produkt zu diffundieren beginnt. Dadurch verliert das Graphitscheibchen seine Kompaktheit und der BN-Überzug seinen Halt, die Risse werden größer, der Überzug springt an verschiedenen Stellen auf und wird total verworfen. Das einzige Pyrolysenprodukt in all diesen Fällen ist dann das rhomboedrische Borcarbid  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ . Das gepresste, am Versuchsbeginn feste Graphitscheibchen ist nach dem Ende des Versuchs zu einer schwammigen Kohlemasse geworden.

In diesen Versuchen wurden dem aufwachsenden Bor sozusagen zwei verschiedene Fremdatome zum Einbau in das Kristallgitter angeboten, nämlich Kohlenstoff und Phosphor, ersterer allerdings in vielfachem Überschuß. Die angebotene Menge Phosphor hätte bei Abwesenheit des Kohlenstoffs sicher zur Bildung der Bor-Phosphor-Phase geführt. Unter diesen Umständen wurde aber nur die Bor-Kohlenstoff-Phase gebildet. Allein nach diesen Versuchen erscheint uns aber eine Aussage darüber noch nicht

möglich, ob der Einbau von Kohlenstoff zum rhomboedrischen Borcarbid gegenüber demjenigen von Phosphor zum Borphosphid energetisch begünstigt ist, da der Kohlenstoff im Vergleich zum Phosphor in zu großem Überschuß vorhanden war. Erst Versuche, die mit einem etwa gleich großen Angebot der beiden Fremdatome durchgeführt würden, könnten eine diesbezügliche Aussage gestatten.

Das rhomboedrische Borcarbid wuchs bei der hohen Substrattemperatur in Form von sehr schönen Einkristallen auf. Das auffälligste an ihnen war ihre Morphologie, denn sie bildeten grobenteils pentagonale Pyramiden (Abb. 12). Pentagonales Wachstum von Kristallen, d.h. makroskopisch sichtbare fünfzählige Symmetrie galt aber bis vor kurzem als nicht möglich bzw. wurde über einen Verzwillingungsmechanismus erklärt (B.G. Bagley, 86). Erst T. Sugaya und O. Watanabe (87) berichteten 1973 über das Auftreten von pentagonaler Morphologie beim  $\beta$ -rh. Bor und behaupteten, daß alle Kristalle mit ikosaedrischer oder dodekaedrischer Anordnung der Atome ein solches fünfzähliges Wachstum zeigen können.

Die Tatsache, daß sich die vorgefertigten Bornitridüberzüge in den meisten Fällen für die Verwendung bei hohen Temperaturen als unbrauchbar erwiesen, veranlaßte uns zu den Überlegungen, wie das Kohlescheibchen erst unmittelbar vor der Halogenidpyrolyse und ohne zwischenzeitliche Abkühlung mit Bornitrid überzogen werden könnte. Aus diesen Überlegungen resultierte schließlich das Verfahren und die Versuchsanordnung, wie sie in Abschnitt 7.5 beschrieben sind. Die neue Methode bewährte sich nach einiger Übung in hervorragender Weise. Die Überzüge konnten mit erheblich größerer Dicke angefertigt werden, da nicht mehr befürchtet werden mußte, daß sie beim Abkühlen abplatzten. Die Folge davon war, daß auch bei den höchsten angewendeten Temperaturen von 1800-1900 °C eine Diffusion von Kohlenstoff in das aufwachsende Produkt tadellos verhindert wurde. Die Versuche nach dem neuen Verfahren waren zwar von der apparativen Seite her aufwendiger, die guten Resultate veranlaßten uns aber dennoch, diese Methode zunächst bei allen weiteren Pyrolysen anzuwenden, auch bei niedrigerer Substrattemperatur.

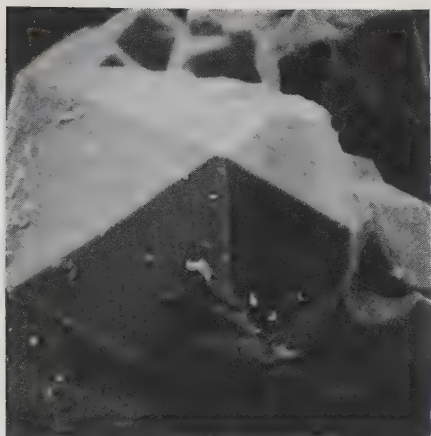


Abb. 12

Rhomboedrisches Borcarbid  
 $B_{13}C_2$ : Einkristall mit der  
Form einer pentagonalen  
Pyramide (Versuch 35 b  
Kantenlänge: 0,3 mm)

Den Abschluß der präparativen Untersuchungen des Systems Bor-Phosphor bildeten drei Pyrolysen nach dem neuen Verfahren. Zwei Versuche (Nr. 37 und 38) mit sehr niedrigem Phosphoranteil im Gasgemisch (Molverhältnisse 45:1 und 33:1) bewiesen die Tauglichkeit der unmittelbar vorher hergestellten Bornitridüberzüge für die Abscheidungstemperatur 1900 °C. In beiden Fällen trat keine Diffusion von Kohlenstoff in das Produkt auf, das ausschließlich aus  $\beta$ -rh. Bor bestand. In Versuch 39 schließlich wurde mit hohem Phosphoranteil (Molverhältnis 1,5:1) pyrolysiert, wobei diesmal das Trichlorid als Phosphorkomponente verwendet wurde. Das Ergebnis war grob- bis einkristalline Bor-Phosphor-Phase, auch hier wiederum keine Einwirkung des graphitischen Kohlenstoffs.

Die Versuche bei 1700 bis 1900 °C Abscheidungstemperatur brachten wieder ähnliche Resultate wie die vorangegangenen Versuchsreihen. Bei niedrigem Phosphoranteil im Gasgemisch entsteht das  $\beta$ -rh. Bor, Molverhältnisse von 15:1 und 1,5:1 liefern die Bor-Phosphor-Phase, wobei die Verwendung von  $PCl_3$  zum gleichen Produkt führt wie die von  $BBr_3$ . Beide Produkte entstanden in sehr gut kristalliner Form mit zahlreichen Einkristallen, von denen jetzt eine genügende Auswahl für die Röntgenstrukturuntersuchungen zur Verfügung stand.

#### 4.1.5 Zusammenfassung

Die Darstellung binärer Verbindungen von Bor und Phosphor mit hohem Borgehalt wurde durch gleichzeitige pyrolytische Reduktion von Halogeniden der beiden Elemente im Temperaturbereich zwischen 950 und 1900 °C untersucht. Bei sehr niedrigem Phosphoranteil im Gasgemisch entstanden jeweils die bei der entsprechenden Abscheidungstemperatur auftretenden Modifikationen des elementaren Bors: bei 950 °C das parakristalline und das  $\alpha$ -rh. Bor, bei 1200 °C Gemische aus II-tetragonalem und  $\beta$ -rh. Bor und bei 1500 °C und höheren Temperaturen das  $\beta$ -rh. Bor. Erst bei einer Vergrößerung des Phosphoranteils auf ein Molverhältnis  $BBr_3:PBr_3 = 20:1$  und darüber hinaus bildeten sich homogene phosphorhaltige Produkte. In ihren Wachstumsformen, ihrer Kristallinität und ihrem Phosphorgehalt zeigten diese beträchtliche Unterschiede in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. So nahm bei gegebener Substrattemperatur der Phosphorgehalt des Produktes parallel mit dem Gehalt des Gasgemisches an Phosphorkomponente zu. Ein Vergleich der Produkte, die unter vergleichbaren Molverhältnissen von Bor- und Phosphorkomponente bei den Substrattemperaturen 950, 1200 und 1500 °C entstanden, zeigt die Ähnlichkeit der Abscheidungen bezüglich ihrer Dichte und analytischen Zusammensetzung (Tab. 5). Aus der Tabelle wird außerdem ersichtlich, daß bei gleichem Molverhältnis im Gasgemisch bei steigender Substrattemperatur eine steigende Menge an Phosphor in das Produkt eingebaut wird. Dem entspricht auch die Beobachtung, daß bei 1500 °C die gelben bis roten Nebenprodukte nicht mehr auftraten, die sich bei den niedrigeren Abscheidungstemperaturen stets an der Wand des Pyrolyserohres niederschlugen. Diese höheren Phosphor- oder Bor-Phosphor-Halogenide, die einen großen Teil des Phosphors der gewünschten Reaktion entzogen, wurden also bei der hohen Substrattemperatur ebenfalls pyrolysiert. Im übrigen liegt das Gleichgewicht der Reduktionsreaktionen der Halogenide mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen praktisch vollständig auf der rechten Seite, so daß bei gleichen Versuchsparametern und gleicher Versuchsdauer viel mehr Produkt abgeschieden wurde.

| Molverhältnis<br>$BBr_3:PBr_3$ | 950 °C                                       | 1200 °C                                                            | 1500 °C                                                            |
|--------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 50:1 bzw 40:1                  | $\alpha$ -rh. Bor +<br>amorphes Bor          | $\beta$ -rh. Bor +<br>II-tetrag. Bor                               | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid<br>2,36-2,42 g/ccm<br>4,3% P |
| 35:1 bzw 33:1                  | $\alpha$ -rh. Bor +<br>amorphes Bor          | rh. Borphosphid<br>+ $\beta$ -rh. Bor<br>2,36-2,40 g/ccm<br>2,2% P | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid<br>2,36-2,42 g/ccm<br>4,8% P |
| 25:1                           | -                                            | -                                                                  | $\beta$ -rh. Bor +<br>rh. Borphosphid<br>2,36-2,43 g/ccm           |
| 20:1                           | rh. Borphosphid<br>2,44 g/ccm<br>6,4% P      | rh. Borphosphid<br>2,43 g/ccm<br>7,9% P                            | rh. Borphosphid<br>2,48 g/ccm<br>9,3% P                            |
| 15:1                           | -                                            | -                                                                  | rh. Borphosphid<br>2,54 g/ccm<br>14,1% P                           |
| 10:1                           | rh. Borphosphid<br>2,48 g/ccm<br>8,6-13,0% P | rh. Borphosphid<br>2,45 g/ccm<br>10,1% P                           | rh. Borphosphid<br>2,56 g/ccm<br>19,7% P                           |

Tab. 5 Vergleich der Produkte, ihrer Dichten und ihres Phosphorgehalts bei 950, 1200 und 1500 °C Substrattemperatur

Röntgenographische Untersuchungen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ergaben für alle phosphorhaltigen Produkte die gleichen Linien mit geringen Abweichungen in den Intensitäten und höchstens ganz minimalen Unterschieden in den Netzebenenabständen, so daß man von einer systematischen Gitteraufweitung mit zunehmendem Phosphorgehalt nicht sprechen kann. Die gleichen Debye-Scherrer-Linien beweisen, daß alle Produkte unabhängig von ihrem Phosphorgehalt dem gleichen Strukturtyp angehören, daß man es hier mit einer Phase zu tun hat. Ein bestimmtes, mindestens erforderliches Angebot an Phosphor ist in der Lage, den Gittertyp zu induzieren. Die genaue Festlegung eines Zahlenwertes für dieses minimal notwendige Angebot an Phosphor ist schwierig, da bei den geringen Phosphoranteilen immer inhomogene Produkte entstehen, die nur noch zum Teil die Bor-

Phosphor-Phase enthalten, zum anderen Teil aber aus elementarem Bor bestehen. Erst ein Molverhältnis von 20:1 führte bei allen Substrattemperaturen ausschließlich zur Abscheidung von Bor-Phosphor-Phase. Bei erhöhtem Angebot kann das Gitter noch weiteren Phosphor aufnehmen. Die Zusammensetzung eines Produktes kann infolgedessen auch lokal unterschiedlich sein, besonders bei relativ niedrigem Phosphoranteil im Gasgemisch, da dabei sicherlich auf der Substratoberfläche Schwankungen im Phosphorangebot auftreten. Die chemischen Analysen sind dadurch problematisch und nur bedingt aussagekräftig, da sie immer nur den Mittelwert des Gehalts eines größeren Bereiches angeben.

## 4.2 Pyrolysen von Bor- und Arsenhalogeniden

### 4.2.1 Versuche mit hohem Arsengehalt im Gasgemisch

Sämtliche Pyrolysen im System Bor-Arsen wurden in der kombinierten Apparatur zur Herstellung des BN-Überzuges unmittelbar vor der Zersetzung der Halogenide durchgeführt. Die beiden wichtigsten Versuchsparameter, die Substrattemperatur und die Zusammensetzung des Gasgemisches, wurden wieder in einem weiten Bereich variiert. Auf Grund der Ergebnisse gliedern wir die Versuche aber diesmal nicht in erster Linie nach der Abscheidungstemperatur, sondern nach dem Anteil der Arsenkomponente im Gasgemisch.

Mit hohem Arsenanteil im pyrolysierten Gas konnten in einem weiten Temperaturbereich arsenhaltige Produkte dargestellt werden. Bei 900 °C genügte ein Versuch als Beweis dafür, daß bei dieser niedrigen Temperatur eine Bor-Arsen-Verbindung darstellbar ist (Versuch 40). Bei einem Molverhältnis  $\text{BBr}_3:\text{AsCl}_3 = 1:1$  erhielten wir eine optisch einheitliche, graue, mikrokristalline Substanz, die nur die Pulverlinien der Bor-Arsen-Phase zeigte. Da unser wichtigstes Ziel die Gewinnung einkristallinen Materials für Strukturuntersuchungen war, welches wir nach unseren bisherigen Erfahrungen bei niedrigen Temperaturen nicht erwarten konnten, konzentrierten wir die Untersuchungen auf höhere Substrattemperaturen.

Drei Versuche bei 1200 °C (Nr. 41 bis 43) erbrachten bei Molverhältnissen von 1:2, 1:1 und 2:1 arsenhaltige Abscheidungen. Alle drei Produkte waren aber in ihrer Kristallinität nicht homogen. Zum Teil wurde eine gute Strukturierung der Oberfläche mit Kristallflächen festgestellt, andere Bereiche waren aber noch mikrokristallin. Dichteuntersuchungen zeigten, daß auch die Zusammensetzung nicht homogen sein konnte. Die beobachteten Werte lagen zwischen 3,04 und 3,30 g/cm<sup>3</sup>, also erheblich unter den für B<sub>12</sub>As<sub>2</sub> oder B<sub>13</sub>As<sub>2</sub> erforderlichen Werten. Debye-Scherrer-Aufnahmen aus verschiedenen Bereichen der Abscheidungen zeigten aber andererseits nur die Linien der Bor-Arsen-Phase, so daß die niedrigen Dichtewerte nicht auf Beimengungen von elementarem Bor in den Proben zurückgeführt werden können. Eine weitere Erniedrigung des Arsenanteils im Gasgemisch auf Molverhältnisse von 2,5:1, 3:1 und 4:1 brachte bei gleicher Substrattemperatur bereits Produkte, die aus Gemischen von mehreren Substanzen bestanden (Versuche 44 bis 46). Der Hauptbestandteil war jedesmal mikrokristallines  $\beta$ -rh.Bor, nur noch an einzelnen Stellen trat die Bor-Arsen-Phase auf. Da die beiden Substanzen nicht besonders gut kristallisiert aber zusammengewachsen waren, gelang ihre Trennung nie vollständig, so daß auf eine weitere Untersuchung dieser Produkte - außer Röntgenpulveraufnahmen - verzichtet werden mußte. Unter dem Mikroskop war aber zu erkennen, daß der Anteil an Bor-Arsen-Phase im Produkt parallel zur Abnahme des Arsenanteils im Gasgemisch immer geringer wurde. Bei Molverhältnissen mit einem kleineren Arsenanteil als 4:1 war die Bor-Arsen-Phase schließlich überhaupt nicht mehr darstellbar.

Die Pyrolysen bei 1350 °C Substrattemperatur (Versuche 47 bis 50) lieferten bei Molverhältnissen 1:4, 1:2 und 1:1 ebenfalls arsenhaltige Produkte. Versuch 47 mit dem höchsten Arsenanteil brachte infolge des geringen Borangebots nur eine sehr dünne Schicht nahezu mikrokristallinen Materials, das nur die Pulverlinien der Bor-Arsen-Phase zeigte. Ebenfalls einheitlich waren die Versuche 48 und 49, die aber überdies noch eine wesentlich bessere Kristallinität aufwiesen; die gesamte Oberfläche der Abscheidungen wurde von gut ausgebildeten Kristallflächen gebildet (Abb. 13). Die Dichten der beiden Produkte

lagen zwischen  $3,40$  und  $3,52 \text{ g/cm}^3$  und damit erheblich höher als die der Versuche 41 bis 43. Noch etwas besser war die Kristallinität bei Versuch 50, wo bei sonst unveränderten Versuchsparametern die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs niedriger gehalten wurde als bei Versuch 49. Hier bildeten sich zum Teil bereits größere Kristalle, die nur noch an ihrer Unterseite angewachsen waren und wieder deutlich makroskopisch sichtbare fünfzählige Symmetrie zeigten (Abb. 14). Eine Verringerung des Arsenanteils auf ein Molverhältnis von 2:1 führte bei  $1350^\circ\text{C}$  bereits dazu, daß ein großer Teil des Produkts aus  $\beta$ -rh. Bor bestand (Versuch 51). Neben elementarem Bor wurden noch wulstartige Bereiche sehr grobkristalliner Bor-Arsen-Phase erhalten. Bei noch geringerem Arsenanteil im Gasgemisch entstand dann die Bor-Arsen-Phase überhaupt nicht mehr. Bei  $1350^\circ\text{C}$  liegt also die untere Grenze des Molverhältnisses, bei dem noch die Bildung der Bor-Arsen-Phase erfolgt, wesentlich höher als bei  $1200^\circ\text{C}$ , denn dort wurde sie noch beim Molverhältnis 4:1 beobachtet. Mit der Zunahme der Substrattemperatur ist demnach ein höherer Arsenpartialdruck für die Bildung der Phase erforderlich.

Diese Entwicklung wurde verstärkt beobachtet beim Übergang zu noch höheren Substrattemperaturen. Bei  $1600^\circ\text{C}$  lieferte ein Gasgemisch mit dem Molverhältnis 1:2 ausschließlich  $\beta$ -rh. Bor in einkristalliner Form (Versuch 52) und ein solches mit einem Molverhältnis 1:4 neben  $\beta$ -rh. Bor als Hauptbestandteil nur auf der Oberfläche im Zentrum des Substrats, wo die Temperatur erheblich niedriger ist als die am Rand gemessene (ca.  $100$ - $150^\circ\text{C}$  weniger), eine geringe Menge an grobkristalliner Bor-Arsen-Phase (Versuch 53). Bei einer Temperatur von  $1450$ - $1500^\circ\text{C}$  lag also in unseren Versuchen die Obergrenze für die Darstellung der Bor-Arsen-Phase, wobei hier bereits ein erheblicher Überschuß der Arsenkomponente nötig war.

Bei den bisherigen Versuchen wurden noch in keinem Fall völlig einwandfreie und gut isolierbare Einkristalle der Bor-Arsen-Phase erhalten, sondern nur mehr oder weniger grobkristallines Material, wie es auch bei den Untersuchungen im System Bor-Phosphor im gleichen Temperaturbereich anfiel. Zwar konnten bei Versuch 50 Kristalle losgebrochen werden; diese erwiesen

sich jedoch ausnahmslos als verzwillingt. Im Gegensatz zur Bor-Phosphor-Phase konnte aber hier nicht einfach die Substrattemperatur weiter erhöht werden, da das Kristallgitter der Bor-Arsen-Phase oberhalb von  $1500^{\circ}\text{C}$  nicht mehr gebildet wurde. Wir dachten deshalb zunächst an die Möglichkeit, gute Einkristalle dadurch zu erhalten, daß bereits vorhandene Bor-Arsen-Phase bei hohen Temperaturen epitaktisch weiterwachsen sollte. In den Versuchen 54 bis 56 wurde dazu zunächst 1-2 Stunden unter Bedingungen abgeschieden, bei denen die Bildung der Bor-Arsen-Phase nach unseren früheren Versuchen erwiesen war (Substrattemperatur  $1200^{\circ}\text{C}$ , Molverhältnis 1:1), und anschließend ohne Änderung aller übrigen Versuchsparameter die Substrattemperatur auf  $1550$  bis  $1650^{\circ}\text{C}$  erhöht. Bei den Versuchen 54 und 55 betrug die Pyrolysendauer nach der Erhöhung auf  $1650$  bzw.  $1600^{\circ}\text{C}$  noch 1 bzw.  $1/2$  Stunde. Als Produkt wurde in beiden Fällen nur  $\beta$ -rh. Bor erhalten. Die Bor-Arsen-Phase, die sich anfangs sicherlich gebildet hatte, war also bei der hohen Temperatur wieder zerstört worden. Bei Versuch 56 wurde deshalb nur für 10 min auf  $1550^{\circ}\text{C}$  erhöht. Danach war zwar die Bor-Arsen-Phase noch vorhanden, ein epitaktisches Aufwachsen von Einkristallen auf den mikrokristallinen, bei  $1200^{\circ}\text{C}$  hergestellten Untergrund konnte aber nicht festgestellt werden.

Wir konnten die Schwierigkeiten bei der Herstellung von Einkristallen schließlich dadurch umgehen, daß wir von den grobkristallinen Abscheidungen der Versuche 49 und 50 kleine Bereiche herausbrachen. Bei großer Sorgfalt war es in einzelnen Fällen möglich, sehr kleine Bruchstücke zu isolieren, die sich als brauchbar für Einkristalluntersuchungen erwiesen. Die Untersuchung eines solchen Bruchstücks ist in Abschnitt 5.2 beschrieben.

Alle arsenhaltigen Produkte hatten wieder - wie im System Bor-Phosphor - die gleichen Debye-Scherrer-Linien unabhängig von ihrem Arsengehalt und von ihrer Dichte, die in einem beträchtlichen Bereich schwankte. Man muß also auch für diese Verbindung eine Phasenbreite annehmen, einen bestimmten Gittertyp, der mehr oder weniger Arsen aufnehmen kann. Eine systematische Aufweitung der Elementarzelle mit steigendem Arsengehalt konnte an den Pulveraufnahmen nicht beobachtet werden.



Abb. 13 und 14 Rhomboedrisches Borarsenid: links die Oberfläche eines grobkristallinen, bei 1350 °C abgeschiedenen Produkts (Versuch 49); rechts verzwilligte Kristalle mit makroskopisch erkennbarer fünfzähliger Symmetrie (Versuch 50).

Kantenlänge: links 1,2 rechts 0,3 mm

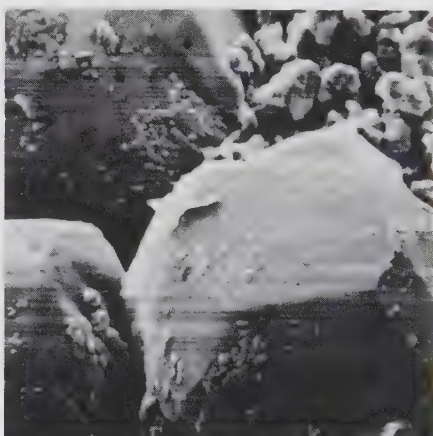
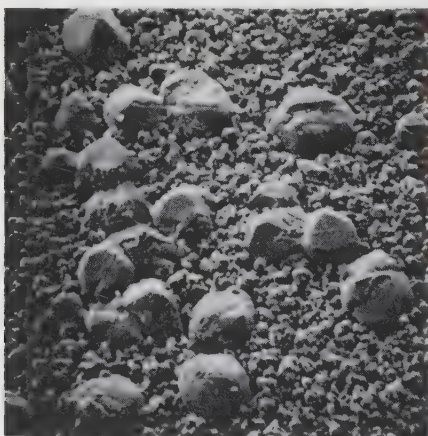


Abb. 15 und 16 Einkristalle des stickstoffhaltigen I-tetragonalen Bors, eingebettet in grobkristallines  $\beta$ -rh. Bor (Versuch 61). Kantenlänge: links 1,2 rechts 0,3 mm

#### 4.2.2 Versuche mit niedrigem Arsengehalt im Gasgemisch

Wurde ein bestimmter Arsengehalt im Gasgemisch unterschritten, der umso größer sein mußte, je höher die Substrattemperatur gewählt wurde, dann bildete sich die rhomboedrische Bor-Arsen-Phase nicht mehr. Das Hauptprodukt solcher Versuche mit niedrigem Arsenanteil war dann die der jeweiligen Substrattemperatur entsprechende Modifikation des elementaren Bors, z.B. bei 1600°C und einem Molverhältnis 1:1 das  $\beta$ -rh. Bor (Versuch 57). Daneben waren aber einzelne Kristalle mit einer ganz anderen äußeren Form aufgewachsen. Debye-Scherrer-Aufnahmen solcher Kristalle ergaben, daß sie die Struktur des I-tetragonalen Bors besaßen. Das Auftreten dieses Strukturtyps geschah hier zum ersten Mal in unseren Arbeiten und gab Anlaß zu intensiven Überlegungen, auf welche Weise er in diesem Fall induziert worden sein könnte. Die I-tetragonale Struktur als Modifikation des elementaren Bors kannsich doch nach den Forschungsergebnissen von K. Ploog (79) und H. Schmidt (85) nicht bilden. Eine Induzierung durch Kohlenstoff, der aus dem oberen glühenden Ende des Graphitstabes verdampft sein könnte, wäre als Möglichkeit in Betracht gekommen, wurde aber andererseits bei früheren Versuchen nie beobachtet. Diffusion aus dem Graphitscheibchen selbst konnte ausgeschlossen werden, da der Bornitridüberzug unverletzt war und außerdem der überwiegende Teil der Abscheidung aus  $\beta$ -rh. Bor bestand, auf dessen Oberfläche die tetragonalen Kristalle aufgewachsen waren. Wenn auf Grund irgendeiner Verletzung des Bornitridüberzuges ein Eindringen von Kohlenstoff in das Produkt stattgefunden hätte, dann wäre sicherlich kein  $\beta$ -rh. Bor, sondern das rhomboedrische Borcarbid  $B_{13}C_2$  entstanden (wie in den Versuchen 35-36). Die Möglichkeit der Induzierung der I-tetragonalen Struktur durch Stickstoff (85) wurde zunächst überhaupt nicht weiter geprüft, da die Anwesenheit von Stickstoff aus der Luft im Pyrolysegas infolge der absoluten Dichtigkeit der Apparatur ausgeschlossen wurde und eine Abgabe von Stickstoff aus dem Bornitridüberzug in das Pyrolyseprodukt bisher noch in keinem Fall beobachtet wurde.

Da die I-tetragonale Struktur bei Abwesenheit von Fremdatomen nicht gebildet wird, lag die Vermutung nahe, daß das einzige vorhandene Fremdelement, nämlich Arsen, in diesem Fall für ihr Entstehen verantwortlich sei. Arsen hat allerdings einen Kovalenzradius von  $1,21 \text{ \AA}$  und sollte deshalb nicht in der Lage sein, die von den viel kleineren Kohlenstoff- (Kovalenzradius  $0,70 \text{ \AA}$ ) oder Stickstoffatomen (Kovalenzradius  $0,74 \text{ \AA}$ ) besetzten tetraedrisch koordinierten Gitterplätze in der I-tetragonalen Struktur einzunehmen. H. Schmidt (85) bestätigte in seinen Untersuchungen, daß die dem Arsen in der Größe vergleichbaren Elemente Gallium und Germanium nicht in das Gitter des I-tetragonalen Bors eingebaut werden. Neben den kleineren vierfach koordinierten Lücken besitzt das Gitter aber auch noch größere achtfach koordinierte auf den Plätzen  $0,0,0$  und  $1/2, 1/2, 1/2$ , die in den kohlenstoff- bzw. stickstoffinduzierten Verbindungen nahezu leer sind (14). In jüngster Zeit konnte K. Polborn durch Copolyolyse von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{TiCl}_4$  bzw.  $\text{VCl}_4$  unter genau definierten Reaktionsbedingungen Titan- bzw. Vanadinboride mit I-tetragonaler Struktur herstellen (88), in denen diese größeren Lücken von Titan bzw. Vanadinatomen besetzt sind. Andere Fremdatome sind in den beiden Verbindungen nicht vorhanden, so daß also hier die Induzierung und Stabilisierung des I-tetragonalen Gitters nur durch Titan bzw. Vanadin in den großen Lücken erfolgt. Ein ähnliches Verhalten von Arsen erschien durchaus denkbar.

Zunächst wurde der genaue Bildungsbereich der tetragonalen Modifikation untersucht. Sie wurde immer dann erhalten, wenn der Arsenanteil im Gasgemisch zu klein war, um die rhomboedrische Bor-Arsen-Phase zu induzieren. Bei  $1450^\circ\text{C}$  Substrattemperatur entstanden die tetragonalen Kristalle gemeinsam mit  $\beta$ -rh. Bor bei Molverhältnissen von 2:1 und 2,5:1 (Versuche 58 und 59). Ebenfalls eingebettet in  $\beta$ -rh. Bor entstanden sie bei  $1350^\circ\text{C}$  und Molverhältnissen von 2,5:1, 3:1 und 4:1 (Versuche 60-62). Bei  $1150$  und  $1200^\circ\text{C}$  bildeten sie sich beim Molverhältnis 7:1 nur in sehr geringem Maße neben einem rotbraunen Gemisch von  $\alpha$ -rh. und  $\beta$ -rh. Bor (Versuch 63) bzw. neben  $\beta$ -rh. Bor (Versuch 64). In keinem Fall gelang es, die I-tetragonale Verbindung allein, ohne Beimengungen von elementarem Bor darzustellen, im Gegenteil fiel dieses immer als Hauptprodukt an.

Erhöhte man andererseits den Arsenanteil im Gasgemisch, dann bildete sich die tetragonale Modifikation überhaupt nicht mehr, sondern es entstanden immer Gemische von rhomboedrischer Bor-Arsen-Phase und elementarem Bor (Versuche 46, 51 und 53).

Bei den meisten Produkten waren die tetragonalen Kristalle zu klein oder zu sehr mit  $\beta$ -rh. Bor vermennt, um sie sauber isolieren und untersuchen zu können. Nur die Versuche 61 und 62 lieferten Kristalle in genügender Größe für eine Dichtebestimmung und genügend Material für eine Arsenanalyse. Die Ergebnisse der Untersuchungen sprachen gegen ein arseninduziertes I-tetragonales Bor. Die Kristalle hatten eine Dichte von 2,44 bis 2,46 g/cm<sup>3</sup>, was einer Besetzung der Lücken mit Arsenatomen zu höchstens 10% entsprechen würde. Außerdem konnte Arsen analytisch nicht nachgewiesen werden. Die Achslängen ( $a=8,66$  und  $c=5,09$  Å), die mit Hilfe von Silizium-Eichlinien aus Weissenbergaufnahmen bestimmt wurden, stimmten ebensogut mit den Angaben von H. Schmidt (85) für das tetragonale Bornitrid  $B_{48}B_2N_{1-2}$  überein wie unsere gemessene Dichte. Ein Vergleich der Reflexintensitäten mit den von K.H. Kossobotzki (14) angegebenen Werten ergab ebenfalls völlige Übereinstimmung. Danach konnte kein Zweifel mehr bestehen, daß hier das stickstoffinduzierte I-tetragonale Bor vorlag. Es war nur noch die Frage zu lösen, woher der Stickstoff stammte. Da die Luft und der Bornitridüberzug nicht in Betracht kamen, blieb als einzige mögliche Stickstoffquelle das Trichlorborazol. Dessen Vorratsgefäß war zwar vor der Halogenidpyrolyse abgeschmolzen worden, während der Bildung des Bornitridüberzuges wurde aber nur ein Teil der sublimierten Menge am Graphitscheibchen zersetzt. Ein großer Teil passierte die heiße Zone unzersetzt und kondensierte in den kälteren Teilen der Apparatur, vor allem vor dem Eingang der Ausfrierfallen. Da die Apparatur vor der Halogenidpyrolyse nicht gereinigt werden konnte, herrschte also während des Versuchs immer ein gewisser, wenn auch kleiner Trichlorborazolpartialdruck, der ausreichend Stickstoff liefern konnte, um bei einem meist geringen Teil des Produkts das I-tetragonale Gitter zu induzieren. Mit einer modifizierten Versuchsanordnung müßte es sogar möglich sein, den Partialdruck des Trichlorborazols soweit zu erhöhen, daß reines  $B_{48}B_2N_{1-2}$  abgeschieden wird.

Mit drei weiteren Versuchen konnte entgültig bewiesen werden, daß das Arsen ohne Einfluß auf die Bildung der I-tetragonalen Modifikation ist. Einmal entstand diese auch bei unveränderter Versuchsdurchführung in der kombinierten Apparatur ohne Arsenszusatz im Gasgemisch (Versuch 65), bei Zusatz von Arsen wurde sie aber dann nicht gebildet, wenn auf einem vorgefertigten BN-Überzug pyrolysiert wurde, wenn also kein Trichlorborazol in der Apparatur vorhanden war (Versuche 66 und 67).

Im Trichlorborazol wurde also eine Substanz gefunden, die schon bei Anwesenheit kleiner Mengen im Gasgemisch die Bildung des stickstoffhaltigen I-tetragonalen Bors induziert. Bei der Darstellung der Phase mit elementarem Stickstoff war dieser dagegen immer in großem Überschuß nötig (85), was sicher in der Reaktionsträgheit des elementaren Stickstoffs begründet ist. Im Trichlorborazol dagegen sind bereits B-N-Bindungen ausgebildet, während andere in Borgitter einbaufähige Atome darin nicht vorhanden sind. Bemerkenswert ist, daß die I-tetragonale Struktur in keinem Fall entstand, wenn der Arsengehalt ausreichte, um zumindest zum Teil das rhomboedrische Borarsenid zu bilden.

Bei der Verwendung der kombinierten Pyrolyseapparatur zeigten die Ergebnisse, daß die geforderte Reinheit der Versuchsbedingungen, d.h. die Abwesenheit aller unerwünschten Fremdatome nicht gegeben war, Wir mußten deshalb für die weiteren Versuche auf dieses Verfahren verzichten, obwohl es sich im Hinblick auf die Darstellung einwandfreier Bornitridüberzüge sehr gut bewährt hatte. Die Versuche im System Bor-Antimon wurden deshalb wieder mit vorgefertigten BN-Überzügen durchgeführt.

#### 4.2.3 Zusammenfassung

Die Darstellung binärer Verbindungen von Bor und Arsen wurde im Temperaturbereich von 900 bis 1600 °C durch pyrolytische Zersetzung von Bortribromid und Arsentrichlorid untersucht. Mit wechselnden Molverhältnissen der Komponenten im Gasgemisch entstanden die Produkte, die in Tab. 6 zusammengestellt sind.

| Molver-<br>hältnis<br>BBr <sub>3</sub> :<br>AsCl <sub>3</sub> | a: 900 °C<br>b: 1150 °C                          | 1200 °C                                     | 1350 °C                            | a: 1450 °C<br>b: 1600 °C                            |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1:4                                                           | -                                                | -                                           | rh. Bor-<br>arsenid                | b: β-rh. Bor +<br>sehr wenig<br>rh. Bor-<br>arsenid |
| 1:2                                                           | -                                                | rh. Bor-<br>arsenid                         | rh. Bor-<br>arsenid                | b: β-rh. Bor                                        |
| 1:1                                                           | a: rh. Bor-<br>arsenid                           | rh. Bor-<br>arsenid                         | rh. Bor-<br>arsenid                | b: β-rh. Bor +<br>sehr wenig<br>I-tetrag.<br>Bor    |
| 2:1                                                           | -                                                | rh. Bor-<br>arsenid                         | β-rh. Bor +<br>rh. Bor-<br>arsenid | a: β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor                  |
| 2,5:1                                                         | -                                                | β-rh. Bor +<br>rh. Bor-<br>arsenid          | β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor    | a: β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor                  |
| 3:1                                                           | -                                                | β-rh. Bor +<br>wenig<br>rh. Bor-<br>arsenid | β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor    | -                                                   |
| 4:1                                                           | -                                                | β-rh. Bor +<br>wenig<br>rh. Bor-<br>arsenid | β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor    | -                                                   |
| 7:1                                                           | b: α-rh.+β-rh<br>Bor + wenig<br>I-tetrag.<br>Bor | β-rh. Bor +<br>wenig<br>I-tetrag.<br>Bor    | -                                  | -                                                   |
| nur<br>BBr <sub>3</sub>                                       | -                                                | -                                           | -                                  | a: β-rh. Bor +<br>I-tetrag.<br>Bor                  |

Tab. 6 Produkte der Bor-Arsen-Pyrolysen bei verschiedenen Molverhältnissen und Substrattemperaturen

Alle in der Tabelle aufgeführten Versuche wurden in der kombinierten Zersetzungsapparatur durchgeführt. Das rhomboedrische Borphosphid entstand nur bei hohem Arsenanteil im Gasgemisch, zum Teil vermischt mit  $\beta$ -rh. Bor, zum Teil auch - bei den höchsten Arsenanteilen - ohne Beimengung anderer Produkte. Mit steigender Substrattemperatur wurde der erforderliche Arsengehalt des Gasgemisches für die Darstellung der Phase immer höher und oberhalb von ca.  $1500^{\circ}\text{C}$  wurde sie überhaupt nicht mehr erhalten. Die Produkte unterschieden sich wieder in ihren Dichten und damit in ihrem Arsengehalt, hatten aber unabhängig davon alle die gleichen Debye-Scherrer-Linien. Sie waren hell- bis dunkelgraue Substanzen, und ähnelten in ihren mechanischen Eigenschaften, wie Härte und Sprödigkeit, dem elementaren Bor. Die Kristallinität der Abscheidungen wurde mit steigender Temperatur besser, die oberhalb  $1200^{\circ}\text{C}$  dargestellten Produkte wiesen eine charakteristische, von vielen ineinander verschachtelten Kristallflächen gebildete Oberfläche auf.

Bei Versuchen mit Arsengehalten des Gasgemisches, die zu klein waren für die Darstellung der Bor-Arsen-Phase, beeinflusste das Trichlorborazol, das von der Darstellung der Bornitridüberzüge in der Apparatur zurückgeblieben war, das Reaktionsgeschehen. Es bildete sich neben viel elementarem Bor einkristallines tetragonales Bornitrid  $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{N}_{1-2}$ . Ein Einbau von Arsen in das tetragonale Gitter konnte nicht festgestellt werden.

#### 4.3 Pyrolysen von Bor- und Antimonhalogeniden

Bei den Pyrolysen im System Bor-Antimon wurde der Temperaturbereich von  $800$  bis  $1550^{\circ}\text{C}$  untersucht und dabei wurden immer antimonreiche Gasgemische eingesetzt. Das einzige genügend flüchtige und für unsere Versuchsanordnung in Frage kommende Antimonhalogenid, das Pentachlorid  $\text{SbCl}_5$ , läßt sich nicht unbegrenzt erwärmen, ohne daß Zersetzung in  $\text{SbCl}_3$  und Chlor eintritt. Dampfdrucke von  $\text{SbCl}_5$  über  $25$  Torr lassen sich nur beim

ersten Erwärmen erzielen, später werden sie bei den gleichen Temperaturen nicht mehr erreicht (89). Wir begnügten uns deshalb immer mit 20 Torr  $\text{SbCl}_5$ -Partialdruck und steigerten den Anteil an Antimon im Gasgemisch durch Erhöhen der Geschwindigkeit des Wasserstoffstroms, der durch das  $\text{SbCl}_5$  geführt wurde. Auf diese Weise wurde ein Molverhältnis von 1:1 bei einer Gesamtströmungsgeschwindigkeit von ca. 6 l/h erzielt.

Die erste Pyrolyse (Versuch 68) bei 900 °C Substrattemperatur lieferte als Produkt eine dünne schwarze Schicht, deren Oberfläche glatt und glänzend war. Auf ihr waren einzelne erdfarbene Knollen aufgewachsen. Röntgenuntersuchungen zeigten, daß das schwarze Produkt parakristallines und das erdfarbene  $\alpha$ -rh. Bor waren. Antimon konnte in beiden Substanzen nicht festgestellt werden. Bei 1000 °C Substrattemperatur erhielten wir eine dünne, grauschwarze glänzende Abscheidung, die sich als mikrokristallines  $\beta$ -rh. Bor erwies. Darauf waren an mehreren Stellen mattgraue warzenförmige Erhebungen aufgewachsen. Diese Substanz zeigte neben den Linien des  $\beta$ -rh. Bors auch die Linien des elementaren Antimons, d.h. hier lag ein Gemenge von Bor und Antimon vor, aber keine Verbindung der beiden Elemente miteinander. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 1050 °C lieferte ein Gemisch aus  $\beta$ -rh. und II-tetragonalem Bor (Versuch 70). In dieser Abscheidung konnte kein Antimon nachgewiesen werden. Weitere Versuche bei gleichen Abscheidungsbedingungen (Molverhältnis und Strömungsgeschwindigkeit) aber höheren Substrattemperaturen (1150, 1250, 1400 und 1550 °C - Versuche 71-74) lieferten ausschließlich  $\beta$ -rh. Bor als Produkt. Antimonhaltige Verbindungen oder elementares Antimon konnten in keinem Fall festgestellt werden.

Infolge des Trends in den Systemen Bor-Phosphor und Bor-Arsen mußte die Bildung einer Phase von Bor und Antimon wenig aussichtsreich bei hohen Temperaturen sein. Bei niedrigeren Substrattemperaturen war dagegen zumindest in einem Fall eine Abscheidung von Antimon erhalten worden. Das Element war also am Reaktionsort in genügender Menge vorhanden und nicht durch Verdampfen oder Nebenreaktionen verbraucht worden. Es sollte

deshalb im unteren Temperaturbereich versucht werden, ob eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf ca. 12 l/h und daraus folgende raschere Kristallisation zu einer Verbindungsbildung führte. Das Molverhältnis  $BBr_3:SbCl_5$  war in diesen Versuchen etwa 2:1. Bei 800 °C (Versuch 75) bildete sich eine sehr mangelhaft kristallisierte Abscheidung: neben parakristallinem Bor waren auf den Röntgenpulveraufnahmen die verwaschenen Linien des  $\alpha$ -rh. Bors zu erkennen. Bei 900 °C war wieder parakristallines Bor als grauschwarzer, glatter, glänzender Überzug das Hauptprodukt, auf dem mattgraue und erdfarbene Aufwüchse zu sehen waren. Debye-Scherrer-Aufnahmen beider Substanzen zeigten, daß es sich in einem Fall um ein Gemisch von  $\beta$ -rh. Bor und elementarem Antimon, im anderen Fall um ein solches aus  $\alpha$ -rh. Bor und elementarem Antimon handelte. In beiden Fällen waren die Linien des Antimons intensiver als die des Bors. Bei 1100 °C schließlich entstand bereits wieder ein Gemisch aus  $\beta$ -rh. und II-tetragonalem Bor ohne Antimon in der Abscheidung (Versuch 77).

Die Tatsache, daß Bor und Antimon in elementarer Form nebeneinander abgeschieden wurden, beweist, daß eine Verbindungsbildung zwischen den beiden Elementen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht möglich ist. Eine den Bor-Phosphor- und Bor-Arsen-Phasen entsprechende rhomboedrische Bor-Antimon-Phase scheint also nicht zu existieren.

## 5. Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Im Laufe der Arbeiten an der pyrolytischen Reduktion von Halogeniden des Bors gemeinsam mit solchen von Phosphor, Arsen oder Antimon wurden Einkristalle von verschiedenen Substanzen erhalten. Bei hohen Substrattemperaturen und niedrigem Fremdatomanteil entstanden Einkristalle des  $\beta$ -rh. Bors, unter den gleichen Bedingungen mit größerem Phosphoranteil solche der Bor-Phosphor-Phase und bei Zerstörung des Bornitrid-Überzuges Einkristalle des rhomboedrischen Borcarbids  $B_{13}C_2$ . Da die Bor-Arsen-Phase nur bis zur maximalen Substrattemperatur von etwa 1500 °C gebildet wurde, konnten von dieser Verbindung nur sehr grobkristalline zusammengewachsene Bereiche, aber keine isolierten Einkristalle erhalten werden. Bei den Versuchen in der Apparatur, die zur Herstellung der Bornitrid-Überzüge unmittelbar vor der Halogenidpyrolyse konstruiert war, entstand bei geringem Fremdatomzusatz eine in sehr guten tetragonalen Kristallen auftretende Verbindung.

Die Kristalle des  $\beta$ -rh. Bors und des rh. Borcarbids wurden nur durch Debye-Scherrer-Aufnahmen qualitativ identifiziert, da ihre Strukturen bereits eindeutig bekannt sind. Die Strukturauflösung der Bor-Phosphor- und der Bor-Arsen-Phase war dagegen eines der Ziele dieser Arbeit. Deshalb wurden an beiden Verbindungen intensive Einkristalluntersuchungen durchgeführt. Bei der Bor-Arsen-Phase mußten an Stelle von wirklichen Einkristallen kleine Bruchstücke verwendet werden, die aus dem grobkristallinen Abscheidungskuchen herausgebrochen wurden. Die Kristalle von den Versuchen in der kombinierten Apparatur hatten nach den Debye-Scherrer-Aufnahmen die Struktur des I-tetragonalen Bors. Die Bestimmung der Zellkonstanten aus geeichten Weissenbergaufnahmen und der Vergleich der Reflexintensitäten mit den Angaben von K.H. Kossobutzki (14) ergaben zweifelsfrei, daß es sich hier um das stickstoffhaltige I-tetragonale Bor handelte, was auch durch die Übereinstimmung der Dichten bestätigt wurde. Auf eine Strukturrechnung konnte deshalb verzichtet werden, da die Struktur dieser Phase bereits beschrieben wurde (14, 34).

## 5.1 Die Bor-Phosphor-Phase

### 5.1.1 Verzwillingte Kristalle

Die ersten untersuchten Kristalle dieser Verbindung stammen von den Pyrolysen 27, 28 und 29 mit 1500 °C Substrattemperatur. Sie hatten alle Stäbchenform mit Kantenlängen bis ca. 0,5 mm. Mit grob eingestellter Stäbchenachse als Drehachse ließen sie sich röntgenographisch rasch justieren und lieferten einwandfreie Drehkristallaufnahmen. Weissenbergaufnahmen zeigten aber immer zwei oder auch mehrere gleiche reziproke Gitter, die einander in der Art überlagerten, daß keine gemeinsamen reziproken Achsen auftraten. Es handelte sich also hier um Kristallzwillinge oder -mehrlinge, die nur entlang der Drehachse, d.h. der Stäbchenachse zusammengewachsen waren, da nur diese Achse allen Teilen des Kristalls gemeinsam war. Diese Art von Verzwilligung wurde bei allen Kristallen gefunden, an denen die bereits beschriebenen charakteristischen Einkerbungen längs der Stäbchenachse festgestellt wurden. Diese Einschnitte sind also hier ebenso ein makroskopisch sichtbares Zeichen für Verzwilligung wie bei vielen anderen Substanzen, z.B.  $\text{CaCO}_3$ . Für weitere Untersuchungen waren solche Kristalle unbrauchbar, da die Trennung und Zuordnung der Reflexe zu den verschiedenen reziproken Gittern besonders in den höheren Schichtlinien undurchführbar war.

Die Versuche 32 und 39 hatten vom optischen Eindruck her wesentlich bessere, kleinere und regelmäßig ausgebildete Einkristalle geliefert. Der erste dieser Kristalle, der untersucht wurde, konnte mit der gleichen Drehachse justiert werden, wie sie bei den vorhergehenden verzwilligten gefunden wurde. Die Weissenbergaufnahme der nullten Schichtlinie zeigte nicht mehr die bisher bekannte Art der Verzwilligung, jedoch hatten alle Reflexe mit  $k=2n$  einen nahen Begleiter, während für  $k=2n+1$  die doppelte Anzahl von Reflexen vorhanden war (Abb. 17). Die geometrische Anordnung aller Punkte des reziproken Gitters war spiegelbildlich bezüglich zweier aufeinander senkrecht stehender Linien und hätte zu einer tetragonalen Aufstellung geführt,

denn eine dieser beiden Achsen wäre gleich lang wie die Drehachse gewesen. Die zugehörige erste Schicht verbot aber eine solche Aufstellung, da auf ihr die Spiegelebenen nicht mehr zu sehen waren. Das reziproke Gitter konnte in der vorliegenden Form zu keiner Raumgruppe zugeordnet werden.

Erst wesentlich später im Verlauf der Arbeit, als die Kristallsymmetrie und das Strukturmodell mit Hilfe anderer Kristalle bereits eindeutig bekannt waren, konnten auch diese Phänomene erklärt werden. Zunächst aber brachte dieser Kristall einen Umweg, denn er wäre mit einer rhomboedrischen Achse justiert gewesen, die rhomboedrische Symmetrie auf den Aufnahmen war aber wegen der Verzwillingung nicht zu erkennen. Der nächste eingesetzte Kristall aber wurde mit einer anderen Achse justiert und dadurch eine niedriger symmetrische Aufstellung des Kristallgitters gefunden. Bei dem ersten untersuchten Kristall von Versuch 32 lag also auch eine Verzwillingung vor, allerdings eine schwieriger zu erkennende als die zuerst beschriebene. Makroskopisch war sie an den Kristallen nicht feststellbar, sie trat jedoch bei einem Großteil der im weiteren Verlauf untersuchten Kristalle auf, wobei in einigen Fällen die Reflexintensitäten der beiden Zwillingshälften annähernd gleich stark waren, manchmal aber auch ein Teil erheblich schwächer beobachtet wurde.

Bei diesem Typ der Verzwillingung haben die beiden Teile zwei Rhomboederachsen gemeinsam; sie sind also längs einer Seite des Rhomboeders zusammengewachsen (Abb. 17).

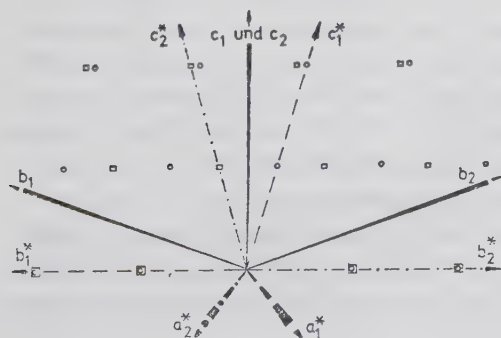


Abb. 17 Reziprokes und reales Gitter eines verzwillingten Kristalls der Bor-Phosphor-Phase.  
Komponente (1): - - - - o  
Komponente (2): - · - · - · □  
Achse a senkrecht, Achsen b und c in einem Winkel von ca. 20° zur Zeichenebene.

### 5.1.2 Strukturaufklärung

Auch wenn die Art der Verzwillingung bereits zu Beginn der Arbeit erkannt worden wäre, so hätte sie doch die nötigen weiteren Arbeiten zur Strukturbestimmung zumindest stark erschwert. Deshalb wurde mit der Untersuchung eines weiteren Kristalls begonnen. Da die kleinen Kriställchen keine Vorzugsrichtung erkennen ließen, mußte es dem Zufall überlassen bleiben, welche Kristallachse als Drehachse justiert wurde. Bei diesem zweiten Kristall erschien also eine andere Drehachse als bei den vorherigen. Die Weissenbergaufnahmen der Schichtlinien 0 bis 4 zeigten diesmal keinerlei Anzeichen für eine Verzwillingung. Aus den auf den Aufnahmen erkennbaren Symmetrieelementen - eine Spiegelebene und dazu senkrecht eine zweizählige Drehachse - folgte die Laue-Gruppe  $2/m$ , also das monokline Kristallsystem. Die Achslängen der Elementarzelle waren:  $a=8,61 \text{ \AA}$ ,  $b=5,94 \text{ \AA}$ ,  $c=5,23 \text{ \AA}$  und der monokline Winkel  $\beta=64,7^\circ$ . Die Auslöschungsregel lautete für den gesamten reziproken Raum: Reflexe sind nur vorhanden für  $h + k = 2n$ . Bei diesem Kristall war  $b$  die Drehachse; anschließend wurde ein weiterer mit  $a$  als Drehachse justiert. Die Weissenbergaufnahmen dieses Kristalls bestätigten ebenso vollständig die Dimensionen der Elementarzelle und die Auslöschungsgesetzmäßigkeit wie Precessionsaufnahmen beider Kristalle, die im Anschluß daran zur Überprüfung durchgeführt wurden. Auf Grund der regelmäßigen Auslöschungen standen die drei monoklinen einseitig flächenzentrierten Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$  zur Auswahl.

Die völlig problemlose und einwandfreie Indizierung des Kristallgitters und der möglichen Raumgruppen sowie die relativ kleinen Konstanten der Elementarzelle gaben in diesem Stadium der Arbeit keinen Anlaß zur Suche nach weiteren Kristallsymmetrien. Da bisher kein Hinweis auf eine trigonale Symmetrie gefunden wurde, wurde die Strukturuntersuchung ohne Benutzung des von V.I. Matcovich (54) vorgeschlagenen Modells für ein rhomboedrisches Borphosphid  $B_{13}P_2$  von Grund auf durchgeführt. Zweidimensionale Pattersonsynthesen gaben nicht die erwarteten Hinweise, die zur Aufstellung eines Teil-Strukturmodells genügt

hätten. Insbesondere fehlten die höheren Maxima, die von den Phosphor-Phosphor-Vektoren zu erwarten gewesen wären. Der Grund dafür, der allerdings erst später erkannt wurde, war die nur teilweise Besetzung der Phosphorlagen. Am Anfang stand deshalb die triviale Überlegung, daß die Gitterpunkte der einfach flächenzentrierten Elementarzelle, also die Positionen  $0,0,0$  und  $1/2,1/2,0$ , mit Phosphoratomen besetzt sein sollten. Eine dreidimensionale Elektronendichtesynthese, phasiert nur mit diesen Lagen, zeigte an vierzig Stellen innerhalb der Zelle, zentrosymmetrisch verteilt, unterschiedlich hohe Elektronendichte. Alle diese Plätze mit Boratomen zu besetzen war weder vom chemischen Standpunkt aus möglich, da in einigen Fällen Atome einen zu geringen Abstand voneinander gehabt hätten, noch war es mit der viel niedrigeren experimentellen Dichte vereinbar. Strukturfaktorenrechnungen auf dieser Basis ergaben auch unbefriedigende Ergebnisse mit R-Werten von etwa 0,35. Ikosaedrische Anordnungen der Boratome waren bei diesem Modell im übrigen nicht zu erkennen. Anschließend wurde versucht, eine statistische Besetzung der Borlagen je nach der an den verschiedenen Plätzen gefundenen Elektronendichte einzuführen, und damit konnte eine Verbesserung des R-Wertes auf etwa 0,20 erreicht werden, was aber immer noch nicht zufriedenstellen konnte.

An dem bisherigen, sicher noch sehr fehlerhaften Strukturmodell wurde jetzt aber die wichtige Entdeckung gemacht, daß es eine dreizählige Symmetrie aufwies und zwar verlief die dreizählige Drehachse entlang der Diagonalen der bisherigen Fläche a-c. Tatsächlich ließ sich also innerhalb der monoklinen Elementarzelle auch eine trigonale definieren, die genau die Hälfte ihres Volumens hatte. Ihre Achsen waren einmal die bisherige Achse c und außerdem die beiden Vektoren vom Gitterpunkt  $0,0,0$  zu den Gitterpunkten  $1/2,1/2,0$  und  $1/2,-1/2,0$ , die alle drei gleich lang waren und gleiche Winkel einschlossen.

Nach dieser Entdeckung lag es natürlich nahe, die Richtigkeit des Matcovich'schen Modells  $B_{13}P_2$  (54) durch eine Strukturfaktorenrechnung nachzuprüfen. Der R-Wert dafür lag jedoch über

0,50, sodaß dieses Modell nicht mehr weiter verfolgt wurde. Für unser bisheriges Modell wurde der Einfachheit halber vorerst die monokline Aufstellung beibehalten. Zum entscheidenden Durchbruch führte schließlich die Beobachtung, daß die vierzählige Punktlage, die den bisherigen Phosphorplätzen am nächsten lag, eine höhere Elektronendichte aufwies als die restlichen bisher von Bor besetzten Plätze. Alle vier Plätze dieser Punktlage mit Phosphor zu besetzen verbot sich wegen der daraus resultierenden Phosphor-Dreierketten, die allen bisherigen Befunden widersprachen. Deshalb wurden asymmetrisch nur zwei durch die C-Translation verbundene Plätze besetzt und die beiden durch die 2/m-Symmetrie verbundenen blieben leer. Das ergab zwei im Abstand von ca.  $2,20 \text{ \AA}$  nebeneinanderliegende Phosphoratome. Eine Elektronendichtesyntese, ohne Zentrosymmetrie gerechnet mit den Phasen dieser beiden Phosphorlagen führte schließlich zum Ziel: die restlichen zwei Plätze der ehemals vierzähligen Punktlage waren jetzt tatsächlich ohne Elektronendichte und ebenso verschwand diese auf weiteren zwölf von den bisher vorhandenen übrigen 36 Plätzen. Auf den restlichen 24 Plätzen war sie jetzt nahezu gleich hoch und diese 24 Plätze hatten die Anordnung von zwei Ikosaedern. Die Zentrosymmetrie der Zelle wurde wiedergewonnen, indem der Ursprung auf die Mitte der Verbindung der zwei Phosphoratome bzw. in das Zentrum eines Ikosaeders verschoben wurde. Es resultierte also schließlich ein Modell  $B_{12}P_2$  mit ikosaedrischer Anordnung der zwölf Boratome. Diese Summenformel entsprach aber weder den analytischen Befunden noch den gemessenen Dichten, und außerdem war die Elektronendichte auf den Plätzen zwischen den Ikosaedern nicht so hoch, wie es einer vollen Besetzung durch Phosphoratome entsprochen hätte. Eine statistische Unterbesetzung der Phosphorlagen beseitigte diese Differenzen und führte auch zu einer weiteren Verbesserung des R-Wertes.

Die letzte Verfeinerung der Lagekoordinaten, der isotropen Temperaturfaktoren, der Lagebesetzungszahl der Phosphorlage und des Skalenfaktors erfolgte mit den am automatischen Einkristalldiffraktometer erhaltenen Daten. Auf der Basis der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  wurde mit 329 unabhängigen Reflexen ein R-Wert von 0,040 erzielt.

| Atom | Pkt-<br>lage | Lage-<br>beset-<br>zung | x      | $\delta_x \cdot 10^{-4}$ | y      | $\delta_y \cdot 10^{-4}$ | z      | $\delta_z \cdot 10^{-4}$ | B     | $\delta_B \cdot 10^{-2}$ |
|------|--------------|-------------------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|-------|--------------------------|
| P    | 2(c)         | 0,7872                  | 0,4059 | 1                        | 0,4059 | 1                        | 0,4059 | 1                        | 0,132 | 1,1                      |
| B    | 6(h)         | 1,0                     | 0,8149 | 2                        | 0,8149 | 2                        | 0,2848 | 4                        | 0,634 | 1,8                      |
| B    | 6(h)         | 1,0                     | 0,9874 | 2                        | 0,9874 | 2                        | 0,6726 | 4                        | 0,648 | 1,8                      |

Tab. 7 Punktlagen, Lagebesetzung, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen  $\delta$  der Verbindung  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ .

Grundlage: rhomboedrische Raumgruppe  $R\bar{3}m$

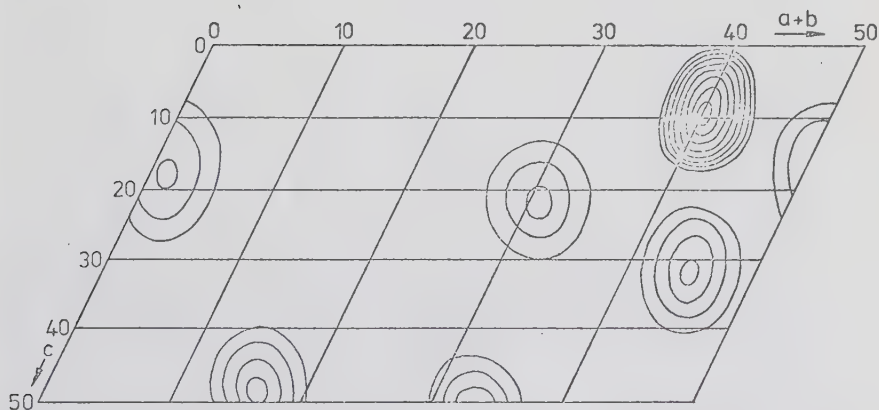


Abb. 18 Elektronendichteprojektion der Verbindung  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  auf die rhomboedrische Ebene  $(1\bar{1}0)$ , gerechnet mit den Parametern der Tabelle 7.

### 5.1.3 Beschreibung der Struktur

Die Verbindung  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  hat folgende kristallographische Daten:

|                                                         |                                           |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Kristallsystem:                                         | rhomboedrisch                             |
| Raumgruppe:                                             | $R\bar{3}m - D_{3d}^5$                    |
| $a_{\text{rhomb.}}$ :                                   | $5,231 \text{ \AA}$ ESD $3 \cdot 10^{-4}$ |
| $\rho_{\text{rhomb.}}$ :                                | $69^\circ 30' 36''$ ESD $3 \cdot 10^{-3}$ |
| $a_{\text{hex.}}$ :                                     | $5,964 \text{ \AA}$                       |
| $c_{\text{hex.}}$ :                                     | $11,814 \text{ \AA}$                      |
| $V_{\text{Elem.}}$ :                                    | $121,30 \text{ \AA}^3$                    |
| $D_{\text{röntg.}}$ :                                   | $2,46 \text{ g/cm}^3$                     |
| Zahl der Formel-<br>einheiten in der<br>Elementarzelle: | 1                                         |

Die Struktur der borreichen Bor-Phosphor-Phase leitet sich von der des  $\alpha$ -rh. Bors ab und ist nahe verwandt mit der Struktur des rhomboedrischen Borcarbids (K.H. Kossobitzki, 14). Im Vergleich zum  $\alpha$ -rh. Bor und zum rh. Borcarbid ist die Elementarzelle noch mehr aufgeweitet. Die Boratome sind zu Ikosaedern zusammengefaßt, die in den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle zentriert sind. Sie sind nicht ganz regelmäßig ausgebildet. Die Zellgröße des bertholliden borreichen Borphosphids stimmt mit den Angaben von V.I. Matcovich (54) für  $B_{13}P_2$  gut überein. Nach Matcovich sollte aber zwischen den acht Ikosaedern an den Ecken der rhomboedrischen Zelle eine Dreierkette P-B-P liegen, analog der C-B-C-Kette im rh. Borcarbid. Rechnungen auf dieser Grundlage brachten jedoch sehr unbefriedigende Ergebnisse mit einem R-Wert von 0,53. Tatsächlich befinden sich im rhomboedrischen Hohlraum nur zwei Atome, deren Plätze mit  $2,22 \text{ \AA}$  so nahe benachbart sind, daß zwischen ihnen eine Bindung möglich ist. Für ein weiteres Atom ist dazwischen sicher kein Platz. Ein Differenzfourier-Schnitt in der rhomboedrischen Ebene ( $1\bar{1}0$ ) - phasiert nur mit den Parametern der Ikosaederatome - bestätigt dieses Modell (Abb. 19): neben verwaschenen Bereichen mit schwach positiven Werten, denen chemisch keine Bedeutung zukommt, erscheinen nur zwei scharfe hohe Peaks.

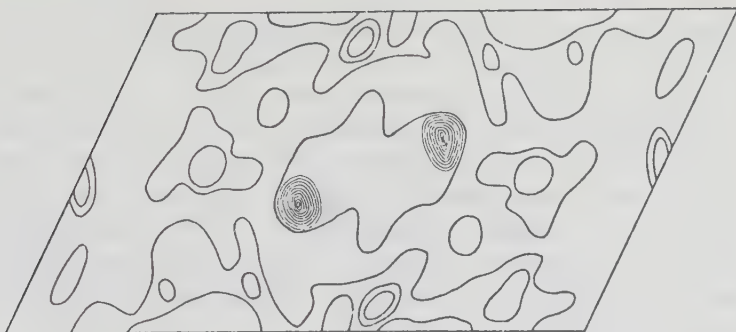


Abb. 19 Differenzfourier-Schnitt durch das borreiche Borphosphid in der rhomboedrischen Ebene ( $1\bar{1}0$ ), phasiert nur mit den Parametern der Ikosaederatome

Die Verfeinerung der Lagebesetzungszahl der Phosphorlage im Least-Squares-Rechenverfahren zeigte, daß in dem untersuchten Kristall die Elektronendichte auf dieser Punktlage erheblich kleiner ist, als für die volle Besetzung, d.h. für  $B_{12}P_2$  erforderlich wäre. Sie entspricht nur einer 78,7-prozentigen Besetzung durch Phosphoratome.

Auf Grund dieses Ergebnisses kannman also annehmen, daß in dem Kristall eine Verbindung  $B_{12}P_{1,57}$  vorliegt, in der ca.  $1/4$  der Phosphorplätze nicht besetzt ist. Das würde bedeuten, daß derjenige Teil der Ikosaederatome, der sich im Bereich dieser Lücken befindet, keine externen Bindungen ausbilden kann, und daß ebenso einem Teil der Phosphoratome die Möglichkeit zu einer vierten Bindung fehlt. Deshalb ist es vom chemischen Standpunkt aus wahrscheinlich, daß auf dieser Punktlage neben Phosphor- auch Boratome sitzen, und zwar in einem solchen Verhältnis zueinander, daß bei unveränderter Gesamtelektronenzahl die Punktlage voll besetzt ist. Das würde für den Kristall die kristallographische Formel  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  ergeben. Rechnerisch ist zwischen den beiden Möglichkeiten,  $B_{12}P_{1,57}$  und  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  bei praktisch gleichem R-Wert nicht zu unterscheiden. Die letztere stimmt jedoch wesentlich besser mit den analytischen

Befunden überein. Bei praktisch gleicher röntgenographischer Zellgröße und dem gemessenen Dichtebereich von 2,40 bis 2,56 g/cm<sup>3</sup> schwankt der Phosphorgehalt beträchtlich (15 bis 25 Gew.%). Wären bei den Kristallen mit geringem Phosphorgehalt die restlichen Phosphorplätze leer, so müßten diese Kristalle die wesentlich geringere Dichte von nur 2,10 bis 2,20 g/cm<sup>3</sup> besitzen. Bei Besetzung der leeren Phosphorplätze mit Boratomen gelangt man wieder in den gefundenen Dichtebereich von 2,40 bis 2,56 g/cm<sup>3</sup>. Bei vollständiger Besetzung der Punktlage mit Phosphoratomen (Zusammensetzung B<sub>12</sub>P<sub>2</sub>) sollte die Dichte 2,63 g/cm<sup>3</sup> und der Phosphorgehalt 32,3 Gew.% betragen. Beide Werte wurden in keinem unserer Versuche erreicht.

### Bindungsverhältnisse

Abb. 20 zeigt eine Projektion des borreichen Borphosphids auf die rhomboedrische (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene. Die B<sub>12</sub>-Ikosaeder III und IV bzw. III' und IV' sowie die Einzelatome A' liegen dabei um die Hälfte der hexagonalen Achse a über bzw. unter dem Rest der Zeichnung.

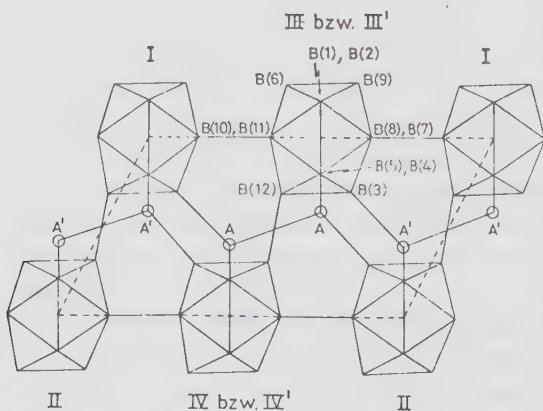


Abb. 20 Projektion der Zelle des borreichen Borphosphids auf die rhomboedrische (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene. B(1),...,B(6) in Bezug auf [111] "äquatoriale" Boratome. B(7),...,B(12) "rhomboedrische" Boratome. A, A' Einzelatome (Phosphor oder Bor). Bei übereinanderliegenden Atomen steht das obere Atom an erster Stelle.

| Atome                            | Abstand Å | ESD·10 <sup>-3</sup> | Häufigkeit |
|----------------------------------|-----------|----------------------|------------|
| Intraikosaedrische Bindungen     |           |                      |            |
| B(äq)-B(äq)                      | 1,755     | 0,9                  | 6          |
| B(rh)-B(rh)                      | 1,876     | 1,2                  | 6          |
| B(1) -B(10)                      | 1,809     | 2,1                  | 6          |
| B(1) -B(8)                       | 1,775     | 0,7                  | 12         |
| Externe Bindungen (A=Einzelatom) |           |                      |            |
| B(äq)-A                          | 1,897     | 1,0                  |            |
| B(rh)-Nachbarikosae der          | 1,730     | 2,9                  |            |
| A - A                            | 2,224     | 1,3                  |            |

Tab. 8 Bindungslängen der Verbindung B<sub>12</sub>(P<sub>1,36</sub>B<sub>0,64</sub>)

| Atomgruppe             | Winkel ° | ESD·10 <sup>-2</sup> | Häufigkeit |
|------------------------|----------|----------------------|------------|
| B(5)-B(1)-B(6)         | 106,15   | 6,0                  | 6          |
| B(5)-B(1)-B(8)         | 59,73    | 2,5                  | 12         |
| B(5)-B(1)-B(9)         | 111,74   | 2,7                  | 12         |
| B(5)-B(1)-B(10)        | 61,65    | 5,8                  | 12         |
| B(8)-B(1)-B(9)         | 63,83    | 3,7                  | 6          |
| B(9)-B(1)-B(10)        | 112,74   | 4,2                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(4)         | 58,62    | 3,9                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(8)         | 104,87   | 5,0                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(3)         | 104,41   | 6,1                  | 6          |
| B(2)-B(7)-B(9)         | 58,08    | 2,9                  | 12         |
| B(4)-B(7)-B(9)         | 105,16   | 3,5                  | 12         |
| B(8)-B(7)-B(9)         | 60,00    | 0,0                  | 6          |
| B - A - B              | 112,77   | 3,9                  |            |
| A - A - B              | 105,92   | 3,5                  |            |
| A - B(äq)-B(rh)        | 114,95   | 4,0                  |            |
| B(7)-B(8)-Nachbarikos. | 129,83   | 6,5                  |            |
| B(1)-B(8)-Nachbarikos. | 120,91   | 2,4                  |            |
| B(5)-B(8)-Nachbarikos. | 115,09   | 3,1                  |            |

Tab. 9 Bindungswinkel der Verbindung B<sub>12</sub>(P<sub>1,36</sub>B<sub>0,64</sub>)  
Indizierung aller Atome wie auf Abb. 20.

Jedes ikosaedrische Boratom bildet fünf intraikosaedrische Bindungen zu benachbarten Boratomen aus und zusätzlich eine externe Bindung. Bei den rhomboedrischen Atomen, B(7),...,B(12), ist das eine Bindung zu einem benachbarten Ikosaeder, bei den äquatorialen Atomen, B(1),...,B(6), eine Bindung zu den Einzelatomen A, A'. Tab. 8 enthält die Bindungsabstände, Tab. 9 die Bindungswinkel. Die externen Bindungen verlaufen nicht genau parallel zu den fünfzähligen Ikosaederachsen; die Ikosaeder selbst sind geringfügig verzerrt. Jedes Einzelatom A, A' bildet in dieser Struktur vier Bindungen aus, drei davon zu Ikosaederboratomen und eine zum benachbarten Einzelatom. Die Bindungsrichtungen sind fast tetraedrisch (Tab. 9).

Der rhomboedrische Winkel ist in der Bor-Phosphor-Phase noch stärker aufgeweitet als im rhomboedrischen Borcarbid  $B_{13}C_2$  ( $69,51^\circ$  gegen  $65,3^\circ$ ). Daraus resultiert eine noch stärkere Dehnung der Bindungen zwischen den rhomboedrischen Ikosaederatomen. Ihr Bindungsabstand ist hier bereits  $1,876 \text{ \AA}$  gegenüber  $1,810 \text{ \AA}$  beim  $B_{13}C_2$ . Gering sind dagegen die Unterschiede in den übrigen intraikosaedrischen Bindungslängen. Der Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen entspricht mit  $2,224 \text{ \AA}$  recht genau dem doppelten Kovalenzradius des Phosphors ( $r_{\text{kov.}}^P = 1,10 \text{ \AA}$ ). Ähnliches gilt für die Bor-Phosphor-Bindung mit der Länge  $1,897 \text{ \AA}$ , die sich aus der Summe der Kovalenzradien von Phosphor und Bor ( $r_{\text{kov.}}^B = \text{ca. } 0,80 \text{ \AA}$ ) ergibt.

Die beobachteten und berechneten Strukturparameter sind im Anhang 11.1.1 zusammengestellt.

## 5.2 Die Bor-Arsen-Phase

### 5.2.1 Strukturaufklärung

Die Proben dieser Verbindung, die nur bis etwa 1500 °C dargestellt werden konnte, enthielten keine isolierten Einkristalle, sondern waren bestenfalls zusammengewachsene grobkristalline Abscheidungen. Wir mußten uns deshalb für die Strukturaufklärung mit kleinen Bruchstücken behelfen, die aus solchen Abscheidungskuchen herausgebrochen wurden. Weissenberg-aufnahmen dienten auch hier zur Orientierung und vor allem zur Feststellung, inwieweit ein solches Bruchstück einkristallinen Charakter hatte. Der größte Teil der so untersuchten Proben zeigte den gleichen Typ von Verzwillingung entlang einer Rhomboederseite, wie er bei der Bor-Phosphor-Phase beschrieben wurde. Ein sehr kleines Bruchstück erwies sich allerdings als geeignet für weitere Untersuchungen, da es zwar auch ein Kristallzwilling war, dessen eine Zwillingskomponente jedoch erheblich geringere Intensitäten aufwies, die nur noch auf lange belichteten Aufnahmen neben denen des Hauptteils zu erkennen waren.

Die Schichten des reziproken Gitters dieser mit der rhomboedriscen Achse justierten Probe zeigten eine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden der Bor-Phosphor-Phase. Die Dimensionen der Elementarzelle der Bor-Arsen-Verbindung sind nur wenig größer, die Raumgruppe ist die gleiche und auch der Gang der Reflexintensitäten weist Parallelen zur Bor-Phosphor-Phase auf. Diese Verwandtschaft war der Anlaß, als Ausgangspunkt für die Strukturrechnung das Modell der Bor-Phosphor-Phase zu verwenden.

Die entgültigen Intensitätsdaten wurden auch für die Bor-Arsen-Verbindung durch eine Messung am automatischen Einkristalldiffraktometer gewonnen. Wegen der außerordentlichen Kleinheit des Kristalls konnten jedoch nur im unteren Bereich von Theta (bis 30°) meßbare Intensitäten erhalten werden. 137 unabhängige Reflexe standen uns schließlich in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  für die Verfeinerung der Parameter zur Verfügung.

| Atom | Pkt-<br>lage | Lage-<br>beset-<br>zung | x      | $\delta_x \cdot 10^{-4}$ | y      | $\delta_y \cdot 10^{-4}$ | z      | $\delta_z \cdot 10^{-4}$ | B     | $\delta_B$ |
|------|--------------|-------------------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|--------------------------|-------|------------|
| As   | 2(c)         | 0,904                   | 0,3999 | 1                        | 0,3999 | 1                        | 0,3999 | 1                        | 0,367 | 0,03       |
| B    | 6(h)         | 1,0                     | 0,8208 | 11                       | 0,8208 | 11                       | 0,2755 | 19                       | 0,899 | 0,13       |
| B    | 6(h)         | 1,0                     | 0,9826 | 11                       | 0,9826 | 11                       | 0,6755 | 19                       | 0,881 | 0,12       |

Tab. 10 Punktlagen, Lagebesetzung, Atomparameter und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen  $\delta$  der Verbindung  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ .

Grundlage: rhomboedrische Raumgruppe  $R\bar{3}m$

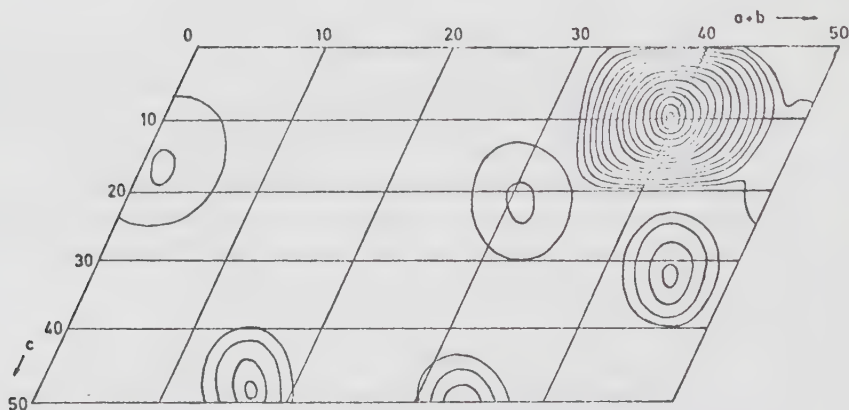


Abb. 21 Elektronendichteprojektion der Verbindung  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$  auf die rhomboedrische Ebene ( $1\bar{1}0$ ), gerechnet mit den Parametern der Tabelle 10.

Ausgehend von den Parametern der Bor-Phosphor-Phase ergeben bereits zwei Verfeinerungszyklen für die Atomkoordinaten, die isotropen Temperaturfaktoren, den Skalenfaktor und die Lagebesetzungszahl der Arsenlage einen R-Wert von 0,044 und damit den Beweis für die Richtigkeit des Strukturmodells. Abb. 21 zeigt eine Elektronendichteprojektion auf die rhomboedrische Ebene ( $1\bar{1}0$ ), phasiert mit den entgültigen Lagekoordinaten (Tab. 10).

### 5.2.2 Beschreibung der Struktur

Die Verbindung  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$  hat folgende kristallographische Daten:

|                                                 |                               |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|
| Kristallsystem:                                 | rhomboedrisch                 |
| Raumgruppe:                                     | $R\bar{3}m - D_{3d}^5$        |
| $a_{\text{rhomb.}}$ :                           | 5,337 Å ESD $1 \cdot 10^{-3}$ |
| $a_{\text{rhomb.}}$ :                           | 70,216° ESD $6 \cdot 10^{-3}$ |
| $a_{\text{hex.}}$ :                             | 6,139 Å                       |
| $c_{\text{hex.}}$ :                             | 11,970 Å                      |
| $V_{\text{Elem.}}$ :                            | 130,23 Å <sup>3</sup>         |
| $d_{\text{röntg.}}$ :                           | 3,40 g/cm <sup>3</sup>        |
| Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle: | 1                             |

Die borreichen Phasen von Phosphor und Arsen sind isostrukturell; die Elementarzelle der Arsen-Phase ist gegenüber der Phosphor-Phase noch weiter vergrößert und aufgeweitet. Auch in der Bor-Arsen-Verbindung bilden die Boratome verzerrte Ikosaeder, die an den Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle zentriert sind. Im Inneren der Elementarzelle, auf der Rhomboederdiagonalen befinden sich wiederum nur zwei Atome.

Auch für die Bor-Arsen-Phase wurde durch Verfeinerung der Lagebesetzungszahl gefunden, daß die Arsenlage nicht vollständig mit Arsenatomen besetzt ist. In der Probe entsprach die Elektronenzahl einer Besetzung durch Arsenatome zu 90,4 %.

Die gleichen Gründe, die im Fall der Bor-Phosphor-Verbindung für die Ansicht angeführt wurden, daß auf der Punktlage 2(c) auch Boratome sitzen, sollten auch für die Bor-Arsen-Phase gelten. Mit der Annahme einer vollen Besetzung der Punktlage ergibt die vorhandene Gesamtelektronenzahl in der vermessenen Probe eine Verteilung As : B = 88,6 : 11,4. Die kristallographische Formel der Probe ist also  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ . Die röntgenographische Dichte einer Verbindung dieser Zusammensetzung liegt mit  $3,40 \text{ g/cm}^3$  in dem Dichtebereich, der an der Abscheidung gefunden wurde, aus der die Probe stammte ( $3,40\text{--}3,52 \text{ g/cm}^3$ ). Ebenso gut ist die Übereinstimmung im Arsengehalt: nach der Formel beträgt er 50,1 Gew.%, Analysen ergaben 48–50 Gew.%. Bei vollständiger Besetzung der Lage 2(c) mit Arsenatomen, also bei der Verbindung  $B_{12}As_2$ , müßte die Dichte  $3,58 \text{ g/cm}^3$  und der Arsengehalt 54,0 Gew.% betragen. Beide Werte wurden in keinem unserer Versuche erreicht.

Für die Bindungsverhältnisse im rhomboedrischen Borarsenid gilt analog das bereits bei der Bor-Phosphor-Phase gesagte. Die Ikosaeder sind hier allerdings noch stärker verzerrt. Die externen Bindungen der Ikosaederatome sind ebenfalls nicht genau parallel zu den fünfzähligen Achsen. Die Einzelatome bilden unter nahezu tetraedrischen Winkeln drei Bindungen zu Ikosaeder-Boratomen und eine zum benachbarten Einzelatom aus. Der rhomboedrische Winkel ist mit  $70,216^\circ$  nur geringfügig größer als im rh. Borphosphid. Dementsprechend ist auch die Bindung zwischen den rhomboedrischen Ikosaederatomen nur ca.  $0,01 \text{ \AA}$  länger. Die Zellachse ist dagegen um  $0,1 \text{ \AA}$  länger als im Borphosphid. Als Folge davon sind die Bindungsabstände zwischen benachbarten Ikosaedern einerseits und zwischen den rhomboedrischen und den äquatorialen Atomen eines Ikosaeders andererseits beträchtlich vergrößert, was zu der starken Verzerrung der Ikosaeder führt. Der Abstand zwischen den beiden Arsenatomen ist mit  $2,396 \text{ \AA}$  nur wenig kürzer als der doppelte Kovalenzradius des Arsens ( $r_{\text{kov.}}^{\text{As}} = 1,21 \text{ \AA}$ ). Die Bindungslänge zwischen Arsen- und Ikosaederatomen ( $1,988 \text{ \AA}$ ) ist fast genau die Summe der Kovalenzradien der beiden Atome.

Die beobachteten und berechneten Strukturparameter sind im Anhang 11.1.2 zusammengestellt.

| Atome                            | Abstand Å | ESD·10 <sup>-2</sup> | Häufigkeit |
|----------------------------------|-----------|----------------------|------------|
| Intraikosaedrische Bindungen     |           |                      |            |
| B(äq)-B(äq)                      | 1,742     | 1                    | 6          |
| B(rh)-B(rh)                      | 1,885     | 1                    | 6          |
| B(1) -B(10)                      | 1,841     | 1                    | 6          |
| B(1) -B(8)                       | 1,801     | 1                    | 12         |
| Externe Bindungen (A=Einzelatom) |           |                      |            |
| B(äq)-A                          | 1,988     | 0,6                  |            |
| B(rh)-Nachbarikosader            | 1,770     | 2                    |            |
| A - A                            | 2,396     | 0,3                  |            |

Tab. 11 Bindungslängen der Verbindung B<sub>12</sub>(As<sub>1,77</sub>B<sub>0,23</sub>)

| Atomgruppe             | Winkel ° | ESD·10 <sup>-1</sup> | Häufigkeit |
|------------------------|----------|----------------------|------------|
| B(5)-B(1)-B(6)         | 106,15   | 4,0                  | 6          |
| B(5)-B(1)-B(8)         | 60,27    | 1,7                  | 12         |
| B(5)-B(1)-B(9)         | 112,20   | 1,8                  | 12         |
| B(5)-B(1)-B(10)        | 62,57    | 3,6                  | 12         |
| B(8)-B(1)-B(9)         | 63,11    | 1,4                  | 6          |
| B(9)-B(1)-B(10)        | 114,73   | 2,4                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(4)         | 57,16    | 1,8                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(8)         | 104,25   | 3,2                  | 12         |
| B(2)-B(7)-B(3)         | 101,61   | 1,9                  | 6          |
| B(2)-B(7)-B(9)         | 58,44    | 2,0                  | 12         |
| B(4)-B(7)-B(9)         | 104,58   | 2,0                  | 12         |
| B(8)-B(7)-B(9)         | 60,00    | 0,6                  | 6          |
| B - A - B              | 114,67   | 2,4                  |            |
| A - A - B              | 103,56   | 2,1                  |            |
| A - B(äq)-B(rh)        | 115,64   | 2,6                  |            |
| B(7)-B(8)-Nachbarikos. | 132,02   | 4,2                  |            |
| B(1)-B(8)-Nachbarikos. | 120,64   | 1,1                  |            |
| B(5)-B(8)-Nachbarikos. | 112,87   | 2,2                  |            |

Tab. 12 Intraikosaedrische und externe Bindungswinkel der Verbindung B<sub>12</sub>(As<sub>1,77</sub>B<sub>0,23</sub>)

Indizierung aller Atome wie auf Abb. 20.

## 6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Frage untersucht, welchen Einfluß die Anwesenheit der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon auf die Strukturen ausübt, wenn Bor kristallisiert. Als Darstellungsmethode diente das Verfahren der gleichzeitigen pyrolytischen Reduktion von Bortribromid und einem Fremdatom-Halogenid mit Wasserstoff an einem heißen Substrat. Das Reaktionsgeschehen, das - grob skizziert - die Reduktion der Halogenide, Transport- und Diffusionsvorgänge, mögliche Bildung von Borclustern noch in der Gasphase, Adsorptionsvorgänge der Reaktanten an der Substratoberfläche, Kristallkeimbildung und Kristallwachstum umfaßt, ist weder in seiner Kompliziertheit bis heute annähernd quantitativ geklärt, noch für den einzelnen Fall voraussagbar. Sicher ist aber zumindest, daß das Wachstum der verschiedenen Bormodifikationen und der Boride bei Substrattemperaturen, die erheblich niedriger liegen als der Schmelzpunkt der betreffenden Phasen, ein weitgehend von der Kinetik kontrollierter Vorgang ist und daß aus diesem Grund Phasen entstehen können, denen keine thermodynamische Stabilität zukommt.

Von großer Wichtigkeit für das Reaktionsgeschehen und damit letztlich für die Art der aufgewachsenen Produkte und für ihre Kristallinität ist eine Reihe von Versuchsparametern, die sich bei der Ausführung der Gasphasenreduktion in bequemer Weise variieren lassen. Dazu zählen 1.) die Substrattemperatur, 2.) die Zusammensetzung des pyrolysierbaren Gasgemisches und 3.) die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes. Da es für die beabsichtigten Strukturuntersuchungen notwendig war, die Produkte in möglichst gut kristallisierter Form zu erhalten, galt das Hauptinteresse - neben der chemischen Art der Produkte - den Bedingungen für das Wachstum brauchbarer Einkristalle.

Der wesentliche Faktor für die Kristallisation bei pyrolytischen Aufwachsverfahren ist das Entstehen neuer Kristallkeime. Soll ein mikrokristallines Aufwachsen des Produktes verhindert werden, dann muß man eine zu häufige Keimbildung verhindern. Unsere Versuche zeigten, daß eine Erhöhung der Substrattemperatur die Keimbildung verringert. Denn erhöhte Temperatur

bedeutet erhöhte Beweglichkeit der in das Kristallgitter einzubauenden Atome, bedeutet erhöhte Oberflächendiffusion zu Gitterplätzen. Bei niedrigerer Versuchstemperatur ist dagegen die Beweglichkeit der Bausteine so gering, daß eine wiederholte Keimbildung bevorzugt wird. In der Frage nach dem Einfluß der Zusammensetzung des Gasgemisches und seiner Strömungsgeschwindigkeit brachten die Versuche das Ergebnis, daß sich eine zu hohe Konzentration an Gitterbausteinen ebenso wie eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit negativ auf die Kristallinität der Produkte auswirkt. Ein zu hohes Angebot begünstigt wieder eine häufige Keimbildung und führt letztlich zu polykristallinen Abscheidungen. Andererseits muß aber die geordnete Zuführung neuer Gitterbausteine gesichert sein, das heißt, das Angebot an Borkomponente darf - z.B. durch erhöhte Fremdatomkonzentration (P, As) - nicht so niedrig sein, daß dadurch Störungen im Kristallwachstum hervorgerufen werden. Das geschah z.B. bei den Versuchen 10 und 18 bis 20, wo bei hohem Phosphoranteil das Angebot an Boratomen vergleichsweise niedrig war und polykristalline Produkte erhalten wurden, während bei gleicher Substrattemperatur und geringerem Phosphorangebot bereits grobkristalline Abscheidungen erhalten wurden (Versuche 15 bis 17). Als weiterer wesentlicher Faktor für gute Kristallinität der Produkte wurde die zeitliche Dauer der Abscheidung erkannt. Erstreckt sich die Pyrolyse über einen zu großen Zeitraum, dann tritt zwangsläufig auch an zuerst sauber gewachsenen Kristallen erneute Keimbildung auf, was letztlich zur Bildung von grobkristallinen Agglomeraten führt. So wurden die besten Ergebnisse in den Versuchen 32 und 39 (Bor-Phosphor) sowie 49 und 50 (Bor-Arsen) erzielt, bei denen hohe Substrattemperatur mit relativ geringem Angebot und kurzer Pyrolysendauer zusammenwirkten.

Die im Laufe unserer Versuche durchgeführte breite Variation der Parameter Substrattemperatur und Zusammensetzung des Gasgemisches diente außerdem der lückenlosen Erforschung der in den binären Systemen auftretenden Verbindungen mit polyedrischen Borgerüsten. Im Abschnitt 3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich der überwiegende Teil der Boride mit Ikosaedergerüsten, die bisher strukturell aufgeklärt werden konnten,

von der  $\alpha$ -rhomboedrischen,  $\beta$ -rhomboedrischen oder I-tetragonalen Struktur ableiten läßt. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen es nun als sicher erscheinen, daß in den Systemen Bor-Phosphor und Bor-Arsen nur jeweils eine binäre Boridphase mit ikosaedrischem Borgerüst existiert, deren Struktur sich vom Grundtyp des  $\alpha$ -rh. Bor ableiten läßt. Im System Bor-Antimon dagegen existiert eine derartige Phase nicht. Boride des Phosphors, Arsens oder Antimons mit I-tetragonaler Struktur konnten nicht erhalten werden. Eine Einlagerung der drei Elemente in die Struktur des  $\beta$ -rh. Bors kann zumindest diskutiert werden, ein Beweis für die Existenz solcher Lösungen konnte aber im Rahmen dieser Arbeit noch nicht erbracht werden.

Die borreichen rhomboedrischen Bor-Phosphor- und Bor-Arsen-Phasen entstanden in einem weiten Temperaturbereich und bei verschiedenen Zusammensetzungen der Gasgemische.

Bildungsbereich der Bor-Phosphor-Phase: Sie entstand als einzige Phase auf Tantal- und Bornitridsubstraten bei Abscheidungs-temperaturen von 950 bis 1900 °C (apparatebedingte Obergrenze) und einem Molverhältnis  $BBr_3:PBr_3$  von 1:1 bis 20:1. Wurde es unterschritten, dann entstand zunächst noch die Phase zusammen mit elementarem Bor, während bei sehr niedrigen Phosphoranteilen nur noch die der Abscheidungstemperatur entsprechende Modifikation des elementaren Bors gebildet wurde. Eine Vergrößerung des Phosphoranteils im Gasgemisch hatte auch eine Erhöhung des Phosphorgehalts in den Produkten zur Folge. Die höchsten gefundenen Phosphorwerte lagen bei 11 Atom-% (26-27 Gew.-%), also erheblich unter den für  $B_{13}P_2$  oder  $B_{12}P_2$  theoretisch erforderlichen (Anteile von 13,3 bzw. 14,3 Atom-% gleich 30,6 bzw. 32,3 Gew.-%). Aber auch Produkte mit geringeren Phosphorgehalten bis herab zu etwa 6 Atom-% (ca. 15 Gew.-%) waren nach den Ergebnissen der Röntgenpulveraufnahmen noch homogen und frei von anderen Phasen. Die Produkte mit unterschiedlichem Phosphorgehalt ergaben alle die gleichen Debye-Scherrer-Linien mit nur geringen Unterschieden in den Intensitäten. Sie besaßen folglich alle die gleiche Struktur. Eine systematische Gitteraufweitung mit steigendem Phosphorgehalt konnte auf den Pulveraufnahmen nicht festgestellt werden.

Die Bildung der Bor-Phosphor-Phase bis zu Temperaturen von etwa 1900 °C zeigt, daß diese Verbindung eine hohe thermische Stabilität besitzt, wie sie nur ganz wenige der ikosaedrischen Borgerüste aufweisen. Neben dem  $\beta$ -rh. Bor als der thermodynamisch stabilen Form des elementaren Bors ist in dem hohen Temperaturbereich über 1500 °C bisher nur die Existenz des stickstoffhaltigen I-tetragonalen Bors  $B_{48}B_2N_{1-2}$  (33) und des rhomboedrischen Borcarbids  $B_{13}C_2$  gesichert. Diese letztere Verbindung wurde bis zu den höchsten Temperaturen in den Versuchen erhalten, bei denen die Bornitridüberzüge auf den Graphitscheiben zu dünn oder beschädigt waren. Die Bor-Phosphid-Bildung konnte dabei nicht mit dem übermäßigen Angebot an Kohlenstoff zur Borcarbidbildung konkurrieren.

Der Bildungsbereich der Bor-Arsen-Phase ist im Vergleich dazu erheblich kleiner. Vor allem konnte im Gegensatz zur Bor-Phosphor-Phase eine Grenze der Substrattemperatur festgestellt werden, oberhalb welcher diese Phase nicht mehr gebildet wird. Sie liegt bei etwa 1500 °C, wobei bereits ein beträchtlicher Arsenüberschuß im Gasgemisch zu ihrer Bildung erforderlich ist. Auch bei niedrigeren Substrattemperaturen (bis herunter zu 900 °C) ist im Vergleich zur Bor-Phosphor-Phase ein wesentlich höherer Partialdruck des Fremdatoms zur Bildung der Verbindung nötig, der umso größer sein muß, je höher die Abscheidungstemperatur gewählt wird. Gute Ergebnisse bringen hier Molverhältnisse  $BBr_3:AsCl_3 = 1:4$  bis  $1:1$ , während mit Phosphor die idealen Zusammensetzungen zwischen  $5:1$  und  $20:1$  lagen. Ebenso wie im System Bor-Phosphor wird auch hier bei niedrigeren Temperaturen weniger Arsen in das Produkt eingebaut. Auch hier werden Abscheidungen mit unterschiedlichem Arsengehalt und wechselnder Dichte erhalten, die trotzdem alle die gleichen Debye-Scherrer-Linien aufweisen. Auch diese Verbindung besitzt also eine Phasenbreite, wobei die höchsten gefundenen Werte für die Dichte und den Arsengehalt deutlich unter den für  $B_{13}As_2$  oder  $B_{12}As_2$  zu erwartenden liegen.

Die Kristallstrukturen der borreichen Bor-Phosphor- und Bor-Arsen-Phase konnten zweifelsfrei aufgeklärt werden. Bisher herrschte in der Literatur nur Einigkeit darüber, daß in den

beiden Systemen eine Verbindung existiert, deren Struktur sich vom  $\alpha$ -rh. Bor ableitet, während über die Zusammensetzung der Atomgruppe auf der Rhomboederdiagonalen widersprüchliche Angaben zu finden sind. V.I. Matcovich (54) sowie L.H. Spinar und C.C. Wang (61) postulierten für die Phosphorverbindung eine Dreierkette P-B-P, ganz analog zu der C-B-C-Kette im rhomboedrischen Borcarbid (14), während S. LaPlaca und B. Post (63) sowie R.A. Burmeister (59) eher eine Zweiatom-Gruppierung vermuteten, ohne allerdings einen Strukturbeweis zu liefern. Für die Bor-Arsen-Verbindung lagen die Verhältnisse bisher ganz analog.

V.I. Matcovich (62) entwickelte das Konzept der "interstitiellen Verbindungen des  $\alpha$ -rh. Bors", nach welchem die Borikosaeder als große Metallatome anzusehen wären, die in nahezu dichtester Packung vorliegen und deren Zwischengitterplätze von den jeweiligen Fremdatomen besetzt wären. Die Unklarheiten über die Zahl der Fremdatome in diesem Verbindungstyp versuchten J. Economy, V.I. Matcovich und R.F. Giese (66) schließlich dadurch zu beseitigen, daß sie erklärten, je nach der Besetzung der verschiedenen Zwischengitterplätze könnten Verbindungen vom Typ  $B_{12}X$ ,  $B_{12}X_2$  und  $B_{12}X_3$  (bzw.  $B_{12}X_2Y$ ) existieren.

Die vorliegende Arbeit beweist aber ganz eindeutig, daß in dem borreichen Borphosphid und -arsenid jeweils nur zwei Fremdatome zwischen den Borikosaedern vorhanden sind. Verbindungen der Formel  $B_{12}P$  ( $B_{12}As$ ) oder  $B_{12}BP_2$  ( $B_{12}BAS_2$ ) existieren mit Sicherheit nicht, sondern ausschließlich die beiden Verbindungen mit der idealen Zusammensetzung  $B_{12}P_2$  und  $B_{12}As_2$ . Die volle Besetzung der Punktlage 2(c) mit Phosphor bzw. Arsen, entsprechend diesen Formeln, konnte auch bei großem Überschuß an den Fremdatomen im Gasgemisch nie erreicht werden. Offensichtlich genügt also bereits eine teilweise Besetzung der beiden Plätze durch Phosphor oder Arsen um das Gitter zu stabilisieren. Wir glauben aber nicht, daß der Rest dieser Plätze einfach leer bleibt, denn es ist von chemischen Standpunkt her sehr unwahrscheinlich, daß ein Teil der Ikosaederboratome keine externe und ein Teil der Einzelatome keine vierte tetraedrische Bindung ausbilden könnte. Vielmehr ist anzunehmen,

daß nach der Stabilisierung des Gitters durch die teilweise Besetzung der Punktlage 2(c) durch P oder As der Rest der Plätze in Konkurrenz von den Fremdatomen und Bor eingenommen wird. Damit findet die festgestellte Phasenbreite der beiden Boride eine befriedigende Erklärung und die Übereinstimmung mit den experimentellen Dichten und Analysenwerten ist erheblich besser.

Eine vergleichende Betrachtung der Zellkonstanten und der Bindungsverhältnisse des  $\alpha$ -rh. Bors und der drei genau beschriebenen "Derivate", des Borcarbids  $B_{13}C_2$ , des Borphosphids  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  und des Borarsenids  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$  gibt einen interessanten Einblick in die stufenweisen Änderungen der Parameter des Kristallgitters beim Einbau der größeren Atome und liefert außerdem eine Erklärung dafür, warum im Phosphid und Arsenid nur Zweiatom-Gruppierungen auf der Rhomboederdiagonalen möglich sind und warum eine homologe Verbindung mit Antimon nicht möglich ist. Tab. 13 enthält die Achslängen und rhomboedrischen Winkel, Tab. 14 die Bor-Bor-Bindungslängen der vier Substanzen.

| Verbindung                  | $a_{rh.}(\text{\AA})$ | $\rho h. (^{\circ})$ | Literatur    |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|--------------|
| $\alpha$ -rh. Bor           | 5,06                  | 58,07                | (6)          |
| $B_{13}C_2$                 | 5,176                 | 65,74                | (14)         |
| $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  | 5,231                 | 69,51                | diese Arbeit |
| $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ | 5,337                 | 70,22                | diese Arbeit |

Tab. 13 Zellkonstanten von  $\alpha$ -rh. Bor,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  und  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ .

Im  $\alpha$ -rh. Bor sind die intraikosaedrischen Bor-Bor-Abstände etwa gleich lang mit Ausnahme derjenigen zwischen den rhomboedrischen Boratomen, die infolge des sehr kleinen rhomboedrischen Winkels stark verkürzt sind. Im Borcarbid  $B_{13}C_2$  ist längs der Rhomboederdiagonalen die Dreiergruppe C-B-C eingefügt, was nur nach einer Vergrößerung der Zellachse und einer Aufweitung des rhomboedrischen Winkels ermöglicht wird. Als Folge davon vergrößert sich auch der Abstand zwischen den rhomboedrischen

| Atome                          | $\alpha$ -rh. Bor | $B_{13}C_2$ | $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ | $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ |
|--------------------------------|-------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| $B_{\text{aq}}-B_{\text{aq}}$  | 1,78              | 1,767       | 1,755                      | 1,742                       |
| $B_{\text{rh}}-B_{\text{rh}}$  | 1,73              | 1,810       | 1,876                      | 1,885                       |
| $B(1)-B(10)$                   | 1,79              | 1,806       | 1,809                      | 1,841                       |
| $B(1)-B(8)$                    | 1,79              | 1,789       | 1,775                      | 1,801                       |
| $B_{\text{rh}}\text{-Nachb.-}$ |                   |             |                            |                             |
| Ikos.                          | 1,71              | 1,723       | 1,730                      | 1,770                       |

Tab. 14 Bor-Bor-Bindungslängen im  $\alpha$ -rh. Bor,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  und  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ .

Indizierung der Atome wie auf Abb. 20.

Ikosaederatomen beträchtlich. Der Abstand der beiden C-Atome in der Dreierkette beträgt 2,84 Å, sie liegen nicht weit von dem Schnittpunkt der idealen Bindungsrichtungen der drei an sie gebundenen Ikosaederatome entfernt, von denen sie einen Abstand von 1,61 Å haben.

Wollte man im rhomboedrischen Borphosphid die viel größeren Phosphoratome an die gleiche Position in der Zelle setzen, dann wäre das nur um den Preis einer so starken Aufweitung des rhomboedrischen Winkels möglich, daß die Ikosaeder auseinanderbrechen müßten. Der Einbau der größeren Atome ist also nur im Verein mit einer Verkürzung der Kette möglich, da auf diese Weise der größere Abstand zwischen den Ikosaederatomen und den endständigen Atomen der Kette erreicht wird. Das hat nun seinerseits wieder zur Folge, daß die Kette nicht mehr aus drei Atomen bestehen kann, sondern nur noch aus zwei, zumal diese auch noch größer sind. Im Borphosphid ist die Zweiergruppe verwirklicht. Der Abstand der beiden Phosphoratome voneinander beträgt 2,224 Å, ziemlich genau der doppelte Kovalenzradius des Phosphors. Die Verkürzung der Kette bewirkt natürlich eine weitere Abweichung der Bindungsrichtung der an Phosphor gebundenen Ikosaederatome von der fünfzähligen Achse. Trotz der Verkürzung der Kettenlänge ist für den Einbau der Phosphoratome noch zusätzlich eine

im Vergleich zum  $B_{13}C_2$  stärkere Aufweitung des rhomboedrischen Winkels nötig, was eine Verlängerung des Bindungsabstandes zwischen den rhomboedrischen Ikosaederatomen auf den für Bor-Bor-Bindungen sehr hohen Wert von 1,876 Å zur Folge hat.

Im rhomboedrischen Borarsenid befinden sich noch größere Atome auf der langen Rhomboederdiagonalen. Um den hier erforderlichen noch größeren Abstand von den Ikosaederboratomen zu verwirklichen, müßte also die Kette gegenüber dem Phosphid noch weiter verkürzt werden. Das ist aber nicht möglich, da sie bereits dort nur noch aus zwei Atomen bestand und der Arsen-Arsen-Abstand größer ist als der Phosphor-Phosphor-Abstand. Die "Kette" wird also im Gegenteil wieder länger (2,396 Å), was bedeuten würde, daß sich die größeren Atome sogar noch näher an den Ikosaedern befänden. Um das zu kompensieren müßte eine neue beträchtliche Aufweitung des rhomboedrischen Winkels erfolgen. Tatsächlich ist die Aufweitung gegenüber dem Borphosphid aber nur noch minimal, woraus man sieht, daß in dieser Richtung bereits alle Möglichkeiten erschöpft sind. Die Dehnung der Bindungen zwischen den rhomboedrischen Ikosaederatomen hat bereits das größtmögliche Ausmaß erreicht. Die einzige Möglichkeit, die Arsenatome unterzubringen, besteht deshalb in einer starken Verlängerung der Zellachsen; hier sind sozusagen noch Reserven vorhanden. Die Zellachse wird im Borarsenid um 0,1 Å gegenüber dem Borphosphid vergrößert. Davon werden jetzt die Bindungsabstände zwischen den Ikosaedern einerseits und zwischen den rhomboedrischen und äquatorialen Atomen innerhalb eines Ikosaeders andererseits betroffen. Diese Abstände waren beim Borcarbid und -phosphid gegenüber dem  $\alpha$ -rh. Bor nur geringfügig verändert worden, jetzt dagegen erfahren sie eine erhebliche Verlängerung. Der mittlere intraikosaedrische Bindungsabstand (Tab. 15) ist von allen vier diskutierten Substanzen im Borarsenid am größten. Die Abstände zwischen den äquatorialen Ikosaederatomen haben sich dagegen nach und nach verringert, auch eine Folge des Zurückweichens vor den an sie gebundenen voluminösen Atomen im Inneren der Zelle. Die Ikosaeder wurden also entlang der dreizähligen Achse, die durch die Mitte der von den rhomboedrischen Atomen gebildeten Dreiecksflächen geht,

auseinandergezogen, besonders stark beim Übergang vom Phosphid zum Arsenid. Sie lassen sich jetzt nicht mehr mit einer Kugel, sondern mit einem Rotationsellipsoid umschreiben.

| $\alpha$ -rh. Bor | $B_{13}C_2$ | $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$ | $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ |
|-------------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1,776             | 1,796       | 1,798                      | 1,814                       |

Tab. 15 Mittlerer intraikosaedrischer Bindungsabstand im  $\alpha$ -rh. Bor,  $B_{13}C_2$ ,  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  und  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$ .

Im Borphosphid herrschen nahezu die gleichen idealen Bindungsverhältnisse wie im Borcarbid. Abgesehen von der allerdings erheblichen Vergrößerung des Abstandes zwischen den rhomboedrischen Ikosaederatomen sind die entsprechenden Bor-Bor-Bindungen und auch der mittlere intraikosaedrische Bindungsabstand etwa gleich lang. Damit erklärt sich die dem rhomboedrischen Borcarbid ähnlich hohe thermische Stabilität dieser Phase. Im Borarsenid dagegen sind die Ikosaeder viel stärker verzerrt, der Großteil der Bor-Bor-Bindungen ist gedehnt, besonders die interikosaedrischen. Infolge der Verzerrungen und der Schwächung der Bindungen ist die thermische Stabilität dieser Phase geringer. Im Experiment konnte sie oberhalb 1500 °C nicht mehr dargestellt werden und bei niedrigerer Temperatur dargestellte Produkte wandelten sich beim Erhitzen auf etwa 1600 °C in  $\beta$ -rh. Bor um (Versuche 54 und 55).

Nachdem mit dem Einbau von Phosphor bereits die Grenze der möglichen Aufweitung des rhomboedrischen Winkels nahezu erreicht war und im Borarsenid schließlich die Zellachsen und damit die übrigen Bor-Bor-Bindungen stark gedehnt wurden, muß es als ausgeschlossen angesehen werden, daß in den gleichen Strukturtyp noch größere Atome eingebaut werden könnten. Der Schritt vom Arsen (1,21 Å) zum Antimon (1,41 Å) ist in den Kovalenzradien überdies noch größer, als der vom Phosphor (1,10 Å) zum Arsen. Eine Aufweitung des Borgerüsts in irgendeine Richtung in solchem Maße, daß zwei Antimonatome im Inneren der Zelle

Platz fänden, ist auf keinen Fall möglich. Eine Verbindung  $B_{12}Sb_2$  kann aus diesem Grund nicht existieren. Es bliebe als einzige diskutable Möglichkeit der Einbau eines einzelnen Antimonatoms im Zentrum der Elementarzelle auf 1(b). Eine solche Verbindung  $B_{12}Sb$  wird aber ebenfalls nicht erhalten, denn zum einen ist ein Antimonatom für die Lücke zu klein und außerdem wäre diese sechsfach koordiniert mit einem trigonalen Antiprisma als Koordinationspolyeder.

In den drei untersuchten Systemen Bor-Phosphor, Bor-Arsen und Bor-Antimon konnte in keinem Fall die Bildung der I-tetragonalen Struktur über den Einbau und die Stabilisierung durch diese Fremdatome nachgewiesen werden. Die I-tetragonale Struktur existiert bis jetzt in genau beschriebener und reproduzierbarer Form, wenn Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatome in den Positionen 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 das elektronenarme Gitter stabilisieren (79, 85). Diese Lücken sind aber relativ klein; die Aufnahme von C oder N (Kovalenzradien 0,77 bzw. 0,70 Å) ist zwar möglich, wobei die bereits recht kurzen Abstände von 1,64 bzw. 1,60 Å zwischen den Fremdatomen und den Ikosaederatomen resultieren (14). Ein Einbau der viel größeren Elemente P, As oder Sb in diese Lücken ist aber mit Sicherheit unmöglich.

Das I-tetragonale Gitter besitzt nun in den Positionen 0,0,0 und 1/2,1/2,1/2 noch zwei weitere Lücken, die achtfach koordiniert und wesentlich größer sind. Unter genau definierten Reaktionsbedingungen konnte vor kurzem K. Polborn (88) in reproduzierbarer Weise den Einbau von Titan und Vanadin auf diesen Plätzen erreichen und durch genaue Strukturuntersuchungen sicher beweisen. In den von ihm dargestellten Verbindungen werden die Plätze 0,0,1/2 und 1/2,1/2,0 von Einzelboratomen eingenommen. K. Polborn konnte nun zeigen, daß in diesen Boriden ein Teil der intraikosaedrischen Bindungen in auffälliger Weise verkürzt ist, und zwar diejenigen, die die Verbindung vom Fremdatom (Ti, V) in 0,0,0 zu den Einzelboratomen in 0,0,1/2 herstellen. Er schloß daraus auf eine partielle Übertragung von Elektronen von den Metallatomen über die Ikosaeder zu den Einzelboratomen und sieht in diesem Vorgang den wesentlichen Aspekt der Stabilisierung des I-tetragonalen Gitters durch die Metallatome.

Hier werden den Einzelboratomen Elektronen zugeführt, im kohlenstoff- bzw. stickstoffhaltigen I-tetragonalen Bor sitzen auf diesen Plätzen bereits elektronenreichere Elemente, während im nicht existenten, fremdatomfreien I-tetragonalen Gitter die Einzelboratome auf den gleichen Plätzen keine Elektronenzufuhr erhalten können.

Unter den in dieser Arbeit untersuchten Fremdelementen sind Phosphor und Arsen erheblich kleiner als Titan oder Vanadin, die Kovalenzradien von ca.  $1,40 \text{ \AA}$  haben. Sie sind aus diesem Grunde offensichtlich nicht in der Lage, die für sie zu großen Lücken in  $0,0,0$  und  $1/2,1/2,1/2$  einzunehmen. So konnte auch H. Schmidt (85) keinen Einbau von Germanium in das I-tetragonale Gitter erreichen, das nahezu die gleiche Größe wie Arsen besitzt (Kovalenzradius  $1,22 \text{ \AA}$ ). In der Literatur sind zwar noch Boride des Nickels (35) und Zinks (39) mit I-tetragonaler Struktur erwähnt, von denen allerdings genauere Beschreibungen fehlen. Während das Nickel, das metallischeren Charakter hat und im Periodensystem näher bei Ti und V liegt, zu einer Stabilisierung des I-tetragonalen Gitters in der Lage sein könnte, konnte die Verbindung mit Zink, das näher bei Germanium und Arsen liegt, in unserem Arbeitskreis nicht reproduziert werden (90).

Können Phosphor und Arsen auf Grund ihrer Größe für den Einbau in das I-tetragonale Gitter ausgeschlossen werden, so trifft dies doch für Antimon nicht zu. Sein Kovalenzradius ( $1,41 \text{ \AA}$ ) liegt im gleichen Bereich wie Titan oder Vanadin. Trotzdem wird auch der Einbau dieses Elements nicht beobachtet. Der Grund dafür sollte sein, daß Antimon infolge höherer Elektro-negativität und eines größeren Ionisationspotentials als die Metallatome Titan oder Vanadin nicht zu der Elektronenabgabe in Richtung auf das Einzelboratom in der Lage ist und somit das Gitter nicht stabilisieren kann. In diesem Zusammenhang wäre es interessant, festzustellen, ob ein Einbau von Antimon erfolgen kann, wenn gleichzeitig auf den Positionen  $0,0,1/2$  und  $1/2,1/2,0$  Kohlenstoff oder Stickstoff eingebaut wird, wenn also eine Elektronenabgabe seitens des Antimon nicht erforderlich ist.

Die Frage, ob die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon in das Gitter des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors eingebaut werden, konnte

im Rahmen dieser Arbeit noch nicht endgültig geklärt werden. Im Gegensatz zu den Boriden mit der Grundstruktur des  $\alpha$ -rh. oder des I-tetragonalen Bors handelt es sich bei den bisher in der Literatur beschriebenen "Boriden" mit der Struktur des  $\beta$ -rh. Bors (21-26) nicht um stöchiometrische Verbindungen, sondern um feste Lösungen von Fremdelementen, die sich statistisch in den größten Lücken des  $\beta$ -rh. Gitters verteilen.

Prinzipiell sollte es keinen Grund geben, der die Aufnahme der drei untersuchten Elemente in das Gitter verhinderte, wenn auch bisher das Vorliegen solcher Lösungen noch nicht bewiesen werden konnte. Eine Anzahl von  $\beta$ -rh. Bor-Präparaten, die bei geringem Zusatz der Fremdatome entstanden waren, wurde auf ihre Dichte untersucht. Die Werte von 2,31-2,33 g/cm<sup>3</sup> liegen nur so geringfügig über dem für das reine  $\beta$ -rh. Bor theoretischen Wert von 2,30 g/cm<sup>3</sup>, daß man daraus keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Fremdatomen ziehen kann, zumal die experimentellen Dichten dieser Substanz erfahrungsgemäß immer etwas über dem theoretischen Wert liegen (16). Systematische Debye-Scherrer-Aufnahmen der gleichen Produkte, die mit solchen von  $\beta$ -rh. Bor aus fremdatomfreier Abscheidung verglichen wurden, zeigten auch keine Aufweitung des Gitters, wie sie z.B. beim Lösen der 3d-Elemente beobachtet wurde (25). Analytische Untersuchungen, die mit dem Massenspektrometer nach dem Verdampfen der Proben durch einen Elektronenstrahl im Ultrahochvakuum vorgesehen waren, konnten bisher noch nicht durchgeführt werden, da sich die entsprechende Apparatur erst im Aufbau befindet.

Die bisherigen Versuche brachten also noch keine Hinweise auf die Existenz von Lösungen von Phosphor, Arsen oder Antimon im Gitter des  $\beta$ -rh. Bors. Es stellt sich aber letztlich die Frage, ob die Abscheidung aus der Gasphase die beste Methode für die Bildung solcher Produkte sein kann. Bei höherem Fremdatomanteil im Gasgemisch erfolgt doch die Bildung anderer Verbindungen. Die untersuchten  $\beta$ -rh. Bor-Präparate entstanden aus Gasgemischen mit sehr kleinen Fremdatomanteilen, die vermutlich für eine nachweisbare Lösung im  $\beta$ -rh. Gitter zu gering waren. Zur entgeltigen Klärung dieser Frage würden sich also andere Darstellungsverfahren empfehlen, z.B. Lösen einer bestimmten Menge der Fremdatome in einer Borschmelze.

## 7 Die Versuchsapparaturen und die Durchführung der Versuche

### 7.1 Allgemeine Gesichtspunkte

Alle im Verlauf der Arbeit verwendeten Pyrolyseapparaturen wiesen wichtige gemeinsame Merkmale auf, wenn sie auch infolge von Änderungen in der Arbeitsmethodik (z.B. Übergang von Widerstands zu Induktionsheizung) im Detail beträchtlich variiert wurden. Die Apparaturen sollten sich in verschiedene Teile zerlegen und somit leicht reinigen lassen. Da die Pyrolysen im strömenden System bei Anwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wurden, mußten sich die verschiedenen Teile luftdicht miteinander verbinden lassen. Die Verbindungen erfolgten über Normschliffe oder Teflonschläuche, die in der Hitze auf die Glasrohre aufgezogen wurden und danach sehr gut hafteten. Zur Dichtung der Schliffe wurden Teflonmanschetten verwendet, die eine genügende Dichtigkeit gewährleisteten und von den aggressiven Halogeniden, insbesondere dem  $\text{BBr}_3$ , nicht angegriffen wurden. Nur in dem Teil der Apparaturen, der nicht mit den Halogeniden in Berührung kam, wurden die Schliffe mit KEL-F-Fett abgedichtet.

Alle Apparaturen bestanden aus zwei Hauptteilen: dem Vorratsteil und dem Zersetzungsteil. Der Vorratsteil, der für eine Anzahl von Versuchen fest installiert blieb, enthielt die Wasserstoffflaschen, das Zuleitungssystem für den Wasserstoff zu den Halogeniden mit einem Überdruckventil, Vorrichtungen zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit und zur letzten Reinigung des Wasserstoffs (mit Raschigringen gefüllte Fallen, die mit  $\text{N}_2$  fl. gekühlt waren) sowie die Vorratsgefäße für die flüssigen Halogenide. Der Wasserstoff wurde aus zwei Flaschen entnommen und auf getrennten Wegen in die Vorratsgefäße der Halogenide geleitet, so daß leicht unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt werden konnten. An den Vorratsgefäßen waren immer Seitenleitungen vorhanden, durch die der Wasserstoff in den Zersetzungsteil geleitet werden konnte, ohne die Halogenide zu passieren. Ein Heizmantel aus Glas an den Vorratsgefäßen erlaubte die Halogenide auf verschiedene Temperaturen zu erwärmen und somit den gewünschten Dampfdruck einzustellen. An den Vorratsteil schloß sich der Pyrolysteil an, der nach jedem

Versuch abgenommen und gereinigt wurde. Er bestand aus einem Glasteil zur Zusammenführung der bis dahin getrennten Gasströme, einem Quarzgefäß, in dem die Pyrolysen durchgeführt wurden, einer Haltevorrichtung für das Substrat und am Ende der Apparatur einem Fallenteil, in dem nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen und kondensierbare gasförmige Reaktionsnebenprodukte ausgefroren wurden. Der restliche Wasserstoff wurde über einen Schlauch in den Abzug geleitet. Um ein Kondensieren der mitgeführten Halogeniddämpfe an den Glaswänden der Teile zwischen Vorrats- und Pyrolysegefäß zu verhindern, wurde dieser Bereich immer mit Asbestheizdraht umwickelt, der auf eine etwas höhere Temperatur geheizt wurde, als sie bei den Halogeniden eingestellt war.

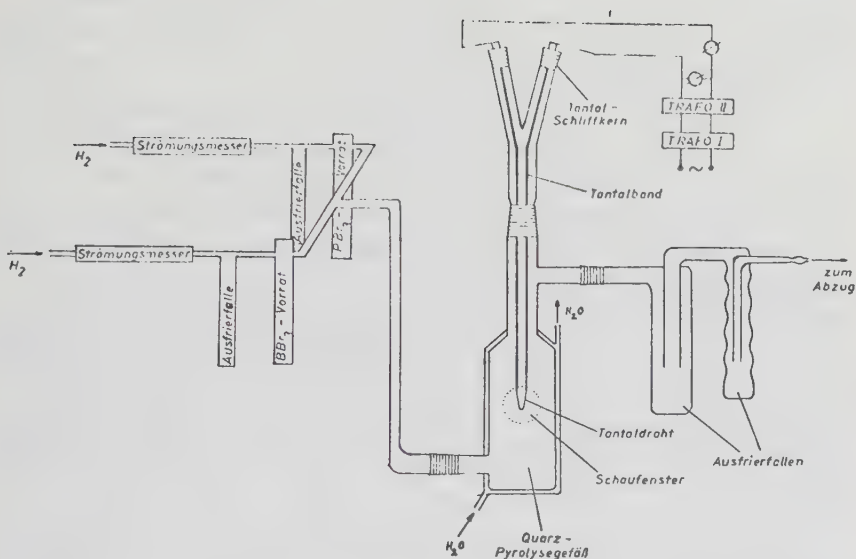
Auch die Durchführung der Pyrolysen erfolgte in der Hauptsache immer nach dem gleichen Schema, außer bei den Versuchen, wo der Bornitridüberzug unmittelbar vor der Boridpyrolyse hergestellt wurde. Vor Beginn der Pyrolyse mußte die Apparatur ca. eine Stunde mit Wasserstoff gespült werden, damit die Luft vollständig aus ihr verdrängt war. Währenddessen wurden die Halogenide auf die Temperatur erwärmt, die dem gewünschten Dampfdruck entsprach. Das geschah mit Thermostaten, die eine Flüssigkeit (Wasser oder Diäthylenglykol) über Schläuche in die Heizmäntel der Vorratsgefäße pumpen. Anschließend ließ man den Wasserstoff noch einige Zeit durch die Halogenide strömen, wobei nun die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Reduzierventile eingeregelt wurde. Nach etwa 10 Minuten hatte sich das Zersetzungsgefäß mit dem Gasgemisch in der erforderlichen Zusammensetzung gefüllt und es konnte das Substrat aufgeheizt werden. Dadurch wurde sichergestellt, daß von Anfang an ein Gasgemisch mit der gewünschten Zusammensetzung pyrolysiert wurde. Die Temperatur des Substrates wurde laufend mit einem Mikrostrahlungspyrometer kontrolliert. Die Bestimmung der Temperatur geschieht dabei in der Weise, daß die Strahlungsintensität des Objektes mit der eines glühenden Drahtes im Inneren des Pyrometers verglichen wird. Die Substrattemperatur mußte während der Abscheidungszeit mehrmals nachgeregelt werden, da sich mit der Vergrößerung der Oberfläche durch das Aufwachsen des Produktes auch die Wärmeabstrahlung vergrößerte.

Während der Pyrolyse wurden folgende Funktionen der Apparatur ständig überwacht: die Wasserstoffströmungsgeschwindigkeiten, die Kühlung der Ausfrierfallen, die Thermostatentemperaturen und die Temperatur der Heizdrahtwicklung.

Zur Beendigung der Versuche wurde zunächst der Wasserstoff über die Nebenleitungen in den Zersetzungsraum geführt. Bei unveränderter Substrattemperatur wurden dadurch die restlichen Halogeniddämpfe aus der Apparatur entfernt um eine unerwünschte Restabscheidung bei tieferen Temperaturen zu vermeiden. Danach wurde das Substrat schrittweise im Laufe von ca. 30 Minuten abgekühlt, um zu große Spannungen im aufgewachsenen Produkt zu vermeiden, die zu einem Abspringen der Abscheidung von der Substratoberfläche bereits während des Abkühlens führen konnten.

## 7.2 Apparatur zur Durchführung der Pyrolysen mit elektrischer Widerstandsheizung

Abb. 22 zeigt die Apparatur, die für Pyrolysen mit elektrischer Widerstandsheizung des Substrates verwendet wurde. Als solches diente ein Tantaldraht, der über Halterungen aus Tantal und breite Kupferbänder mit der Stromquelle verbunden war. Das Zersetzungsgefäß war ein weites Quarzrohr, an das im unteren und oberen Teil jeweils ein engeres Rohr senkrecht angeschmolzen war. Das untere diente zur Zuführung, das obere zur Ableitung des Gasstromes in die Kühlfallen. Das Gefäß war mit einem Mantel umgeben, um durch Kühlung des durch die Strahlung des erhitzten Substrates beträchtlich erwärmten Reaktionsgefäßes eine Zersetzung und Abscheidung der zu pyrolysierenden Gase an der Wand zu verhindern. Ein Schauenster im Heizmantel erlaubte allerdings an einer Stelle die Messung der Substrattemperatur. Oben war das Pyrolysegefäß mit einem Y-förmigen Teil aus Duranglas verbunden, durch welchen die Tantalelektroden eingeführt und gehalten wurden. Die Elektroden waren flache Bänder (350 x 10 x 1,5 mm), die oben einen NS-19-Schliffkern trugen, passend für die oberen Öffnungen des Y-förmigen Duranteils. An den Bändern wurde unten mit Hilfe einer Einkerbung je ein Stück 3 mm



**Abb. 22** Versuchsanlage für Pyrolysen mit elektrischer Widerstandsheizung des Substrates

starken Halterungsdrahtes aus Tantal angebracht, an dem, wieder mit Einkerbungen, eine Tantaldrachtschleife von 0,75 mm Stärke und etwa 50 mm Länge befestigt war. Der Tantaldraht war als Substrat für Pyrolysen im Temperaturbereich von 900-1200 °C geeignet, da er den Strom gut leitet, sich leicht bearbeiten läßt und bei diesen Temperaturen mit Bor noch wenig zu Tantalborid reagiert. Er war nach dem Elektronenstrahl-Zonenschmelzverfahren im Hochvakuum gereinigt und anschließend kalt bearbeitet worden (Hersteller: Material Research Corp., Orangeburg N.Y., USA). Die Länge der Halterungsdrahtstücke wurde so gewählt, daß die Schleife in der Höhe des Schaufensters lag. Die beiden Tantal-Schliffkerne wurden mit Druckluft, der Schliff zwischen Quarz- und Duranteil durch Umwickeln mit einer wasserdurchflossenen Bleispirale gekühlt.

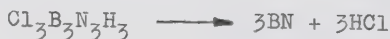
Der Starkstrom wurde über Kupferbänder von zwei Transformatoren geliefert, von denen der erste regelbar bis 30 Ampère belastet werden konnte und der zweite, stärker belastbare, die Spannung um den Faktor 1:8 heruntertransformierte. Stromstärke und Spannung wurden von Schreibgeräten aufgezeichnet.

Die Vorratsgefäße (Abb. 25a) bestanden aus einem zylindrischen Glasteil, das unten kugelförmig erweitert und von einem Heizmantel umgeben war. Ein enges Glasrohr führte von außen durch die ganze Höhe des Zylinders bis fast auf den Boden der Kugel, wo es in eine unten offene Glasspirale mündete, die in ihrem unteren Teil mit Halogenid gefüllt war. Der Wasserstoff perlt durch sie nach oben und durchmischt sich dabei mit dem Dampf des Halogenids. Ein Überlaufgefäß vor dem eigentlichen Vorratsgefäß dient zur Aufnahme von Halogenid, das eventuell infolge eines Unterdrucks aus dem Verdampfer zurücksteigt. Der gesamte Teil ist mit drei Teflon-Hähnen, Marke "Tefloflex" versehen, zwei zum Absperren des Gefäßes selbst und einer an der Seitenleitung.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde mit Rotametern nach entsprechender Eichung im Bereich von etwa 3 bis 20 l/h auf ca.  $\pm 3\%$  genau gemessen. Die Rotameter erwiesen sich allerdings als recht störungsanfällig, da der Schwebekegel häufig an der Wand haften blieb. Da sie außerdem für kleinere Strömungsgeschwindigkeiten weniger geeignet waren, wurden sie in den folgenden Apparaturen nicht mehr verwendet.

### 7.3 Verfahren und Apparatur zum Überziehen der Graphitscheiben mit Bornitrid

Die Überzüge von glasigem Bornitrid auf Graphit wurden nach dem von H. Schmidt (85) entwickelten Verfahren angefertigt. Als Ausgangssubstanz diente 2,4,6 - Trichlorborazol, das bei höheren Temperaturen ausschließlich in festes Bornitrid BN und gasförmiges HCl zerfällt (91).



Das 2,4,6 - Trichlorborazol ist nach dem Verfahren von C.A. Brown und A.W. Laubengayer (92) sehr leicht auf trockenem Wege zugänglich. Ein ca. 80 cm langes Rohr aus Duranglas wird etwa zur Hälfte locker mit Ammoniumchlorid und Glaswolle gefüllt und diese Hälfte im Röhrenofen auf 250 °C erwärmt. Dann wird ein langsamer Strom von Stickstoff und Bortrichlorid durchgeleitet. Das nach der Gleichung



gebildete Produkt sublimiert in den kalten Teil des Rohres, wo es sich in Form von langen farblosen Nadeln absetzt.

H. Palmer (91) berichtet zwar, daß sich das Präparat unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit aufbewahren läßt. Trotzdem wurde immer frisch hergestelltes Trichlorborazol eingesetzt, da beobachtet wurde, daß ältere Produkte, besonders wenn sie schon einmal erwärmt waren, wohl infolge von Polymerisationsreaktionen nicht mehr im erforderlichen Maße sublimierbar waren.

Die Apparatur (Abb. 24) bestand aus einem Quarz-Pyrolyserohr, einem Glasteil mit Substrathalterung und zwei Ausfrierfallen, von denen ein Schlauch zu Manometer und Ölpumpe führte. Als Trichlorborazol-Vorratsgefäß diente ein einseitig geschlossenes gebogenes Rohr, das mit einem Heizmantel versehen war und direkt auf den oberen Schliff des Pyrolyserohres aufgesetzt wurde, um den Sublimationsweg möglichst kurz zu halten.

Die Sublimation erfolgte nach dem Aufheizen des Graphitscheibchens im Hochfrequenzfeld im Vakuum aus dem Vorratsgefäß, das mittels Thermostat auf 60-70 °C erwärmt wurde, in die mit N<sub>2</sub> fl. gekühlten Ausfrierfallen, die auch den bei der Zersetzung gebildeten Chlorwasserstoff aufnehmen. Das im Sublimationsweg befindliche Graphitscheibchen (Temperatur ca. 1250 °C) war bereits nach 10 bis 15 Minuten in genügender Dicke (ca. 0,5 mm) überzogen. Es wurde langsam abgekühlt, um ein Aufplatzen und Abspringen des Überzugs möglichst zu vermeiden. Trotzdem konnte dies in vielen Fällen, vor allem bei etwas dickeren Überzügen nicht verhindert werden.

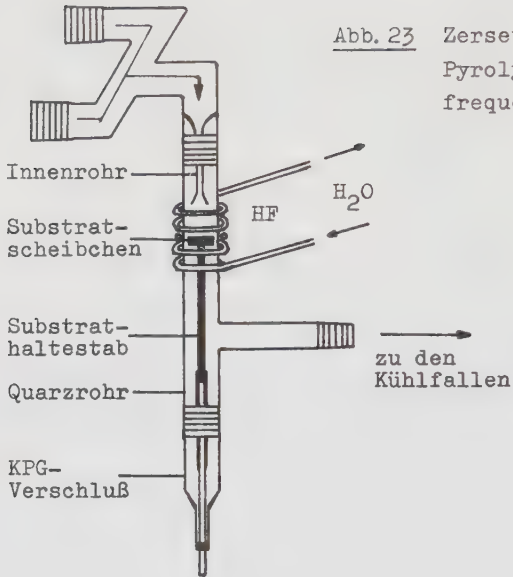


Abb. 23 Zersetzungsteil für  
Pyrolysen mit Hoch-  
frequenzheizung

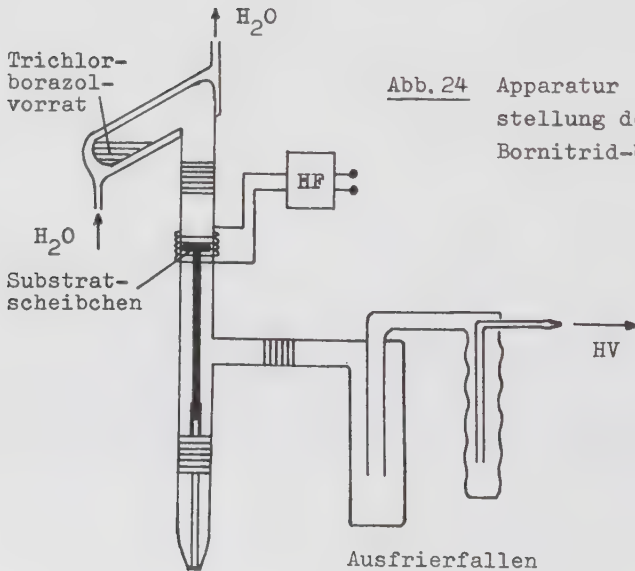


Abb. 24 Apparatur zur Dar-  
stellung der  
Bornitrid-Überzüge

#### 7.4 Apparatur und Durchführung der Pyrolysen mit Induktionsheizung. Substrate: Tantalscheiben oder vorgefertigte BN-überzogene Graphitscheiben.

An den Tantaldrähten der Apparatur 7.2 konnten keine homogenen Produkte erhalten werden. Deshalb sollten in der Folge feste Scheibchen als Substrat verwendet werden, die induktiv im Hochfrequenzfeld aufgeheizt werden sollten. Für die Versuche bei 1200 °C waren es noch Tantalscheiben, bei höheren Temperaturen wurde dann zu BN-überzogenen Graphitscheiben übergegangen.

Die Hochfrequenzheizung erforderte verschiedene Änderungen an der Apparatur. Als Zersetzungsgefäß wurde zunächst ein acht cm weites Quarzrohr verwendet, oben und unten mit einem NS 29, das an der unteren Hälfte rechtwinklig dazu ein kurzes Quarzrohr zur Gasableitung angeschmolzen hatte. Unten war es mit einem KPG-Schliff verschlossen, dessen Schliffkern sich nach oben in ein Glasröhrchen verlängerte, das zum Halten des Tantal- bzw. Graphitstabes diente, der das Substratscheibchen trug. Durch den KPG-Verschluß war das Scheibchen vertikal verschiebbar und drehbar, so daß es möglichst genau in der Achse des Gefäßes gehalten werden konnte. Das Verbindungsstück zwischen den Vorratsgefäßen und dem Pyrolyserrohr enthielt zwei Glasfritten, die einen gleichmäßigen Gasstrom erzeugen sollten.

Es zeigte sich sehr bald, daß das Pyrolyserrohr zu weit dimensioniert war, da ein großer Teil des Gasgemisches am Substrat vorbeiströmen konnte. Ein neues, in der Form gleiches Zersetzungsrohr hatte nur mehr einen Durchmesser von 4 cm und zusätzlich wurde in den Ausgang des Zuleitungsrohres ein Innenrohr eingeschmolzen, das mit einer kleinen Aufweitung wenige Zentimeter über dem Substratscheibchen endete. Dadurch gelangte der größte Teil des Gasstromes direkt auf das Substrat. Abb. 23 zeigt den veränderten Zersetzungsteil der Apparatur.

Die störungsanfälligen Rotameter wurden durch Blasenähler ersetzt, die mit Paraffinöl gefüllt waren. Da sie vor den mit N<sub>2</sub> fl. gekühlten Fallen angebracht waren, bestand keine Gefahr, daß Paraffinöl in den zu pyrolysierenden Gasstrom gelangte. Nach der Eichung gestatteten die Blasenähler ein sehr genaues Einstellen der Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich unter 2 l/h.

Ebenfalls abgeändert wurden die Halogenid-Vorratsgefäße. Die neuen Gefäße (Abb. 25b) waren vollständig von einem Heizmantel umgeben und das bisher außerhalb angebrachte Überlaufgefäß war nun in das Innere verlegt.

Das Hochfrequenzfeld erzeugte ein Generator der Firma F. Hüttinger (Freiburg im Breisgau), der bis etwa 3,5 Kilowatt belastbar war. Die Leistung wurde über breite Kupferbänder auf eine wassergekühlte Kupferspirale übertragen, die außen um das Zersetzungsgefäß gelegt war. Das Substrat war im Mittelpunkt des von der Kupferspirale erzeugten Hochfrequenzfeldes angebracht.

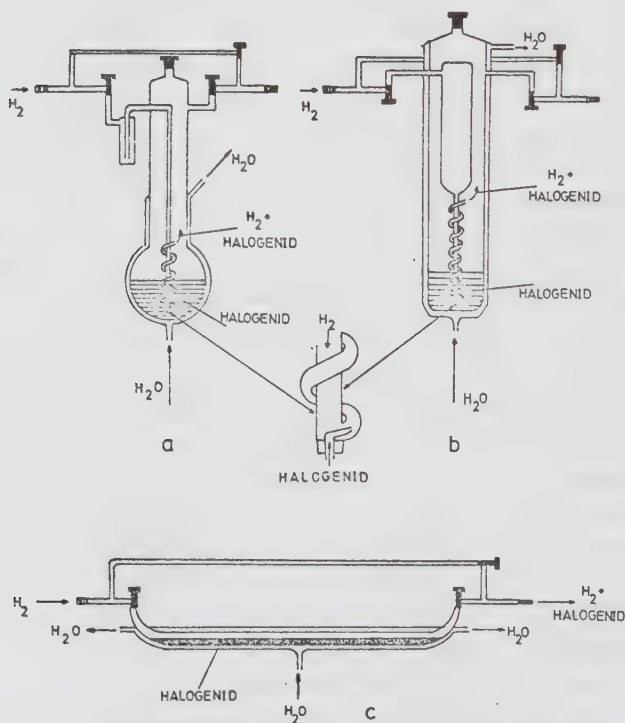


Abb. 25

Drei verschiedene Ausführungen der Halogenid-Vorratsgefäße.

## 7.5 Verfahren und Apparatur zum Überziehen des Graphitscheibchens mit BN und anschließender Pyrolyse der Halogenide ohne Unterbrechung

---

Ein Verfahren, das das Überziehen des Graphitscheibchens mit Bornitrid und unmittelbar darauf - ohne zwischenzeitliche Abkühlung - die Pyrolyse der Halogenide erlaubte, war wünschenswert, da die BN-Überzüge beim Abkühlen häufig von der Unterlage absprangen und Pyrolysen über 1500 °C wegen der Beweglichkeit des Kohlenstoffs in diesem Temperaturbereich Überzüge ohne die geringste Beschädigung erforderten.

Zur Lösung dieses Problems mußten folgende wichtige Fakten berücksichtigt werden. Die Darstellung des BN-Überzuges erfolgte im Vakuum, die Pyrolyse der Halogenide dagegen im strömenden System bei Normaldruck. An den Zersetzungsteil mußte neben der Zuleitung für die Halogenide auch das Vorratsgefäß für das Trichlorborazol angeschlossen werden. Der Zersetzungsteil mußte evakuierbar sein und während der Darstellung des BN-Überzuges gegen den Vorratsteil abgeschlossen, um eine Sublimation von Trichlorborazol in diesen zu verhindern. Nach der Fertigstellung des Überzuges mußte das Trichlorborazol-Vorratsgefäß abschließbar oder entfernbar sein, um eine Störung der Halogenidpyrolyse durch diese Substanz zu verhindern. Schließlich mußte vor Beginn der eigentlichen Pyrolyse in der Apparatur Normaldruck hergestellt werden.

Das Zersetzungsgefäß wurde in seiner bisherigen Form beibehalten, lediglich in der geheizten Zone wurde außen ein Kühlmantel angeschmolzen, um diesen Bereich des Quarzrohres bei den vorgesehenen sehr hohen Zersetzungstemperaturen kühlen zu können. Der Zuleitungsteil besaß jetzt neben den Eingängen für die Halogenide von oben her noch einen dritten Eingang für die Trichlorborazol-Sublimation. Im Inneren war in der unteren Hälfte ein Innenrohr mit Heizmantel eingeschmolzen, das nur wenig über dem Substratscheibchen endete und mittels Thermostat auf einer ausreichend hohen Temperatur gehalten werden konnte, um eine Rekondensation des Trichlorborazols und der Halogenide in diesem Bereich zu verhindern. Das Trichlorborazol-Vorratsgefäß sollte nach der Beendigung des Überzuges durch

Abschmelzen entfernt werden. Deshalb befand sich zwischen ihm und dem Zuleitungsteil ein kurzes Rohrstück mit einer Verengung zum Abschmelzen. Nach jedem Versuch mußte nur dieses Rohr wieder zusammengesetzt werden, um die Apparatur betriebsbereit zu machen. Die Vorratsgefäße für die Halogenide wurden ebenfalls neu konstruiert. Bei den sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten wirkt sich der Widerstand, den der Wasserstoff beim Durchperlen durch die Halogenide findet, ungünstig auf die Kontinuität des Gasstromes aus. Deshalb sollte die Sättigung des Wasserstoffs mit Halogeniddampf durch Überleiten über eine genügend große Oberfläche der Halogenide erzielt werden. Die neuen Vorratsgefäße bestanden dementsprechend aus 40 cm langen und 3 cm weiten, waagrecht angebrachten Glasrohren, deren Enden verengt und nach oben gebogen waren und mit hochvakuumdichten Teflonhähnen Marke Rotafllo (Herstellerfirma: J. Young, Acton, England) abgeschlossen waren. Sie waren von einem Heizmantel umgeben und besaßen ebenfalls die Seitenleitung zur direkten Einleitung des Wasserstoffs in das Zersetzungsgefäß (Abb. 25c).

Bei der Durchführung der Versuche mußte in besonderem Maße darauf geachtet werden, die Apparatur frei von Luft zu halten. Dazu wurde zunächst bei verschlossenen Halogenid-Vorratsgefäßen die gesamte Apparatur evakuiert und anschließend aus einer dritten Flasche mit Wasserstoff bis auf Normaldruck gefüllt. Danach wurden die Hähne am Ausgang der Halogenid-Vorratsgefäße verschlossen und nur noch der Zersetzungsteil mit dem angeschlossenen Trichlorborazol-Vorratsgefäß erneut evakuiert. Damit war sichergestellt, daß die Apparatur mit reinem Wasserstoff gefüllt war und die Hähne später risikolos für die Pyrolyse geöffnet werden konnten.

Nachdem mittels einer Ölpumpe ein ausreichendes Vakuum hergestellt war, wurde das Graphitscheibchen aufgeheizt und das Trichlorborazol-Vorratsgefäß mit dem Thermostaten erwärmt. Bei etwa 50 °C begann die Sublimation und damit die Pyrolyse des Trichlorborazols. Eine Kontrolle des Scheibchens, ob bereits Bornitrid in genügender Dicke abgeschieden war, war natürlich bei diesem Verfahren nicht möglich. Nach ca. 10 Minuten begann sich aber am Eingang der Ausfrierfallen nicht pyrolysiertes

Trichlorborazol abzuscheiden, was bedeutete, daß die Sublimation in genügendem Ausmaß erfolgt war. Durch Abstellen der Heizung wurde eine weitere Sublimation unterbunden und danach mit einem Handgebläse die vorgefertigte Stelle im Sublimationsweg abgeschmolzen, was mit größter Vorsicht erfolgte, um die Zerstörung des Substratscheibchens durch Oxydation bei einem Lufteinbruch zu vermeiden. Anschließend wurde bei unverändert glühendem Substratscheibchen aus der erwähnten dritten Wasserstoffflasche der vorher evakuierte Teil der Apparatur vom Ausgang her mit Wasserstoff bis auf Normaldruck gefüllt. Das Substrat kühlte sich dabei infolge der nunmehr möglichen Wärmeleitung um etwa 100 °C ab, was aber durch entsprechendes Nachregeln am Generator sofort kompensiert wurde. Jetzt wurden durch Öffnen der Hähne an den Seitenleitungen die Wasserstoffströme aus den beiden vorderen Flaschen in Gang gesetzt, die dann nach entsprechendem Einregeln ihrer Geschwindigkeit und dem Einstellen der gewünschten Substrattemperatur durch die Halogenide geleitet wurden, um deren Dampf zur Pyrolyse mitzuführen.

Die Kontrollen während der Pyrolyse und ihre Beendigung erfolgten in der gleichen Weise wie bei den vorher beschriebenen Versuchen.

## 8 Ausgangssubstanzen

### 8.1 Bortribromid

$\text{BBr}_3$  war die einzige verwendete Borkomponente, da es gegenüber dem prinzipiell ebenfalls geeigneten Bortrichlorid den Vorteil der einfacheren Handhabung aufweist. Es ist bei Raumtemperatur flüssig und kann deshalb im Vorratsgefäß ohne Kühlung gehalten werden. Außerdem wird es von Wasserstoff schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen in merklichem Ausmaß reduziert (ab ca. 700 °C, R. Naslain, (93)) als das Chlorid (erst oberhalb 1000 °C, D.R. Stern und L. Lynds, (94)).



Das Bortribromid wurde in zwei verschiedenen Qualitäten bezogen. "Rohes"  $\text{BBr}_3$  mit einer angegebenen Reinheit von 99,95% in 2 Liter-Schliffflaschen vom Elektroschmelzwerk Kempten und  $\text{BBr}_3$  mit Halbleiterqualität, Reinheit 99,99% in Glasampullen zu 100 g von der Firma Wacker Chemie Burghausen. Ersteres wurde durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne noch weiter gereinigt, wobei mit großem Rücklaufverhältnis destilliert wurde, so daß innerhalb von 12 Stunden ca.  $100 \text{ cm}^3$  reines  $\text{BBr}_3$  gewonnen wurden. Zur Dichtung der Schliffe im Kolonnenteil wurden nur Teflonmanschetten verwendet, während der Kolonnenkopf so konstruiert war, daß das Destillat nicht mit Schliffett in Berührung kommen konnte.

## 8.2 Fremdatomhalogenide

Phosphortribromid und Phosphortrichlorid wurden in der Qualität "Suprapur" von der Firma Merck, Darmstadt bezogen und direkt eingesetzt. Mit einer Ausnahme wurde in allen Versuchen das Tribromid verwendet, da die gewünschten Dampfdrucke bei dieser Substanz im bequemer zugänglichen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa  $100^\circ\text{C}$  liegen. Ein Versuch mit Phosphortrichlorid diente ausschließlich dem Beweis, daß auch diese Verbindung zur Herstellung der Borphosphide geeignet ist.

Das ursprünglich fast farblose Phosphortribromid verfärbte sich nach längerem Stehen im Vorratsgefäß und besonders nach längerem Erhitzen. Es wurde deshalb von Zeit zu Zeit im Hochvakuum destilliert, um es von Hydrolyseprodukten zu befreien.

Arsenrichlorid der Qualität "Suprapur" wurde ebenfalls von der Firma Merck bezogen und direkt eingesetzt.

Antimonpentachlorid wurde von der Firma Schuchard, Hohenbrunn bei München bezogen und ebenfalls direkt eingesetzt.

### 8.3 Weitere Ausgangsstoffe und Substratmaterialien

Wasserstoff wurde "nachgereinigt" von der Firma Linde AG, München bezogen. Die angegebene Reinheit des Gases betrug 99,99%. Zur Entfernung von Restfeuchtigkeit wurde er vor dem Eintritt in die Halogenidvorratsgefäße durch eine mit flüssigem Sickerstoff gekühlte, mit Raschigringen gefüllte Falle geleitet.

2.4.6. Trichlorborazol wurde nach dem in Abschnitt 7.3 beschriebenen Verfahren dargestellt. Das dafür benötigte Bor-trichlorid wurde in Stahlflaschen vom Elektroschmelzwerk Kempten geliefert.

Graphit in Form von Scheibchen und Stäben wurde spektralrein von der Firma Ringsdorff GmbH, Bad Godesberg bezogen.

Tantal wurde in Form von 0,75 mm dickem Draht und als Scheibchen als Substrat und als 3 mm dicker Draht zur Substrathalterung verwendet. Das durch Zonenschmelzen gereinigte und anschließend kalt bearbeitete Material stammte von der Firma Materials Research Corporation, N.Y., USA. Analysenwerte für die im ppm-Bereich liegenden Verunreinigungen lagen vor.

## 9 Verfahren zur Charakterisierung der Produkte

### 9.1 Untersuchungen mit dem Stereomikroskop

Die Untersuchung der Pyrolyseprodukte unter einem Stereomikroskop mit maximal 40-facher Vergrößerung diente der Kenntnis von Aussehen und Dicke der aufgewachsenen Schichten. Erste Aufschlüsse über die Kristallinität und die Wachstumsformen der einzelnen Phasen wurden auf diese Weise gewonnen. Verschiedene Modifikationen oder Phasen konnten in den meisten Fällen unterschieden werden und nach einiger Übung an Hand ihres charakteristischen Habitus identifiziert werden. Im Anschluß daran erfolgte unter dem Mikroskop die Auswahl geeigneter Bruchstücke für Röntgenpulveraufnahmen, Dichtebestimmungen und Analysen, wobei unterschiedlich aussehende Bereiche immer getrennt untersucht wurden, und gegebenenfalls von gut gewachsenen Kristallen für Einkristalluntersuchungen

Von einigen typischen Abscheidungsformen wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop angefertigt, wobei bei bis zu 500-facher Vergrößerung auch die Morphologie kleiner Einkristalle sichtbar gemacht werden konnte (Abb. 8 bis 16).

## 9.2 Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen wurden nach der Schwebemethode ausgeführt. Für die Bormodifikationen und die Bor-Phosphor-Phasen (Dichten zwischen 2,30 und 2,60 g/cm<sup>3</sup>) wurden Bromoform/Tetrachlorkohlenstoff-Gemische verwendet. Für die Bor-Arsen-Phasen (Dichten bis etwa 3,50 g/cm<sup>3</sup>) wurde Clericis Lösung (gesättigte Lösung von Thallium(I)-formiat und -malonat in Wasser - Dichte 4,03-4,04 g/cm<sup>3</sup>) mit karbonatfreiem Wasser vermischt. Die eingesetzten Proben wurden anschließend immer zu einer Röntgenpulveraufnahme verwendet, um eine sichere Aussage über die Natur und die Homogenität des untersuchten Bruchstücks machen zu können.

## 9.3 Analytische Untersuchungsverfahren

Chemische Analysen konnten nur an größeren Bruchstücken vorgenommen werden (Einwaagen 5 bis 30 mg; in einzelnen Fällen noch weniger). Die Problematik besteht dabei in der Tatsache, daß nie mit Sicherheit vorausgesetzt werden konnte, daß ein solches Bruchstück in seinem gesamten Bereich einehomogene Zusammensetzung besaß, da die Präparate sich durch eine Phasenbreite in ihrer Zusammensetzung auszeichneten. Für die Strukturklärung wäre eine genaue Analyse des betreffenden Kriställchens wünschenswert gewesen. Die geringe Masse (Größenordnung 10<sup>-4</sup>mg) der für die Röntgenaufnahmen verwendeten Kristalle hätte aber einen beträchtlichen experimentellen Aufwand nötig gemacht, ohne die Genauigkeit zu versprechen, die für eine eindeutige Aussage erforderlich wäre.

Die Bor-Phosphor- und Bor-Arsen-Phasen sind in Säuren unlöslich und mußten deshalb mit Natriumperoxyd aufgeschlossen werden.

Borbestimmungen wurden nach dem kolorimetrischen Verfahren von G.H. Ellis (95) durchgeführt. Dazu wird die aufgeschlossene Probe in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst. Das farbstoffbildende spezifische Reagens auf Borsäure ist 1,1' Dianthrimid (Di-anthrachinoyl-(1)-amin). Die Proben dürfen wegen des hohen Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs nur etwa 0,5 bis 5  $\gamma$  Bor /ml enthalten. Aus einem Aufschluß von reinem Bor wurden durch entsprechendes Verdünnen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fünf Lösungen für eine Eichkurve erhalten. Die unbekannte Probe wird auf einen ähnlichen Wert verdünnt. Nach Zugabe der Reagenslösung müssen alle Proben mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf das gleiche Volumen gebracht und zur Bildung des Komplexes drei Stunden im Trockenschrank bei 90 °C aufbewahrt werden. Dann wird gegen eine Blindprobe kolorimetriert. Wichtig ist, daß alle Lösungen in borfreiem Glas bereitet werden.

Phosphorbestimmungen wurden nach dem gravimetrischen Verfahren von N. v. Lorenz und Mitarbeitern (96) durchgeführt. Dabei wurde der Aufschluß mit Salpetersäure angesäuert, soweit wie möglich eingedampft und die Phosphorsäure als Ammoniummolybdatophosphat nach Vorschrift gefällt. Der Niederschlag wurde am nächsten Tag auf eine speziell konstruierte kleine Fritte gebracht, getrocknet und gewogen.

Arsenbestimmungen wurden nach dem gravimetrischen Verfahren von L.H. Winkler (97) durchgeführt. Dabei wurde der Aufschluß mit Salzsäure angesäuert, mit einigen ml 10-prozentiger Kaliumrhodanidlösung versetzt und dann etwa eine Stunde  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der Niederschlag wurde durch einen Tiegel G3 filtriert und mit verdünntem  $\text{H}_2\text{S}$ -Wasser gewaschen, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt waren und nach dem Trocknen bei 100 °C ausgewogen.

#### 9.4 Röntgenographische Untersuchungsverfahren

##### 9.4.1 Pulveraufnahmen

Aufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren wurden routinemäßig von allen Abscheidungen in Kammern mit einem Radius von 57,3 mm mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung angefertigt. Sie dienten der qualitativen Identifizierung der Abscheidungsprodukte. Die Substanzen

brauchten dazu nicht pulverisiert zu werden, weil die mikrokristallinen Bruchstücke selbst bereits eine regellose Anordnung der Kristallite aufwiesen, also in Wahrheit ein fest zusammenhaftendes "Kristallpulver" darstellten. Andererseits war eine beginnende Auflösung der Reflexringe zu Punkten ein Hinweis dafür, daß in der Probe bereits eine gewisse Vorzugsorientierung der Kristallite vorlag. Eine Aufstellung der Theta- und d-Werte aller in dieser Arbeit dargestellten Produkte sowie der entsprechenden Literaturdaten befindet sich im Anhang.

Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten verwendet man am besten Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren, die sich durch sehr scharfe Linien und gute Trennung auch nahe benachbarter Reflexe auszeichnen. Eine Apparatur zur Anfertigung von Guinier-Aufnahmen (nach H. Jagodzinski) wurde aufgebaut und erprobt (98). Die Ergebnisse waren mit den Testsubstanzen (Zink- und Aluminiumpulver) sehr befriedigend, die Aufnahmen von Bor-modifikationen und Boridphasen scheiterten aber daran, daß die Produkte wegen ihrer Härte nicht auf die geforderte geringe Korngröße (ca.  $10^{-2}$  mm) bei genügender Reinheit pulverisiert werden konnten.

#### 9.4.2 Einkristalluntersuchungen nach der Filmmethode

Sie dienten der Orientierung über die Symmetrie der Kristallgitter; im Fall der Bor-Phosphor-Phase wurden die Filmdaten zur Strukturbestimmung eingesetzt.

Drehkristallaufnahmen wurden zur Justierung der Kristalle durchgeführt. Die Länge der Drehachse  $a$  konnte aus Drehkristallaufnahmen nach folgender Gleichung berechnet werden (99):

$$a = \frac{n \cdot \lambda \cdot (R^2 + S_n^2)^{1/2}}{S_n} \quad (\text{\AA})$$

$n$  = Ordnung der Schichtlinie

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung ( $\text{\AA}$ )

$R$  = Idealer Kameraradius = 28,65 mm

$S_n$  = Abstand der nullten von der  $n$ -ten Schichtlinie (mm)

Mit Weissenberg aufnahmen wurde die Symmetrie des reziproken Gitters und daraus die Lauegruppe bestimmt. Zusammen mit den gesetzmäßigen Auslöschungen wurden die möglichen Raumgruppen erhalten. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten diente die Bragg'sche Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

n und  $\lambda$  wie oben

d = Netzebenenabstand der Achsreflexe

$\vartheta$  = Glanzwinkel des betreffenden Achsreflexes

In schiefwinkligen Kristallsystemen gilt nicht die einfache Beziehung  $a = \frac{1}{a^*}$  zwischen realer und reziproker Achse; deshalb ist der Netzebenenabstand nicht gleich der Achslänge a (bzw. ein einfacher Bruchteil davon), sondern nur gleich  $\frac{1}{a^*}$ . Im monoklinen System gilt für die beiden Achsen, die den schiefen Winkel einschließen:

$$a = \frac{1}{a \cdot \sin \beta} \quad (100)$$

Im rhomboedrischen Kristallsystem berechnet sich der rhomboedrische Winkel  $\alpha$  aus dem auf den Weissenberg aufnahmen gemessenen reziproken Winkel  $\alpha^*$  nach der Formel:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha} \quad (101)$$

Für das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle gilt:

$$V = a^3 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)^{1/2} \quad (101)$$

Die Zellkonstanten A und C der hexagonalen Aufstellung werden aus rhomboedrischer Achse und Winkel nach folgenden Formeln berechnet:

$$A = 2a \cdot \sin \frac{\alpha}{2}; \quad a = \frac{1}{3} (3A^2 + C^2)^{1/2} \quad (102)$$

Zur Korrektur eventuell auftretenden Fehler des Kameraradius oder durch Filmschrumpfung beim Entwickeln wurden die zur Achslängenbestimmung verwendeten Aufnahmen mit reinem Siliziumpulver geeicht.

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente die Mehrfachfilmmethode. Es wurden gleichzeitig drei übereinander liegende Filme belichtet; die Reflexe wurden dabei integriert aufgenommen. Die unterschiedlichen Schwärzungen wurden mit einem Graukeil abgeschätzt, die drei Aufnahmen einander angeglichen und die so erhaltenen Werte gemittelt. Nach diesem Verfahren wurden von einem Kristall der Bor-Phosphor-Phase aus fünf Weissenberg-Schichtlinien 243 in der monoklinen Raumgruppe C2/m unabhängige Reflexdaten zur Strukturbestimmung gewonnen.

Präzessionsaufnahmen dienten zur Bestätigung und Ergänzung der aus den Weissenbergaufnahmen gewonnenen Kenntnisse, insbesondere für die Aufstellung der Auslöschungsgesetzmäßigkeiten und zur Bestimmung der Raumgruppe.

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle wurde mit folgender Gleichung bestimmt:

$$Z = \frac{V_E \cdot N_L \cdot d_{\text{exp}}}{MG}$$

$V_E$  = Volumen der Elementarzelle  $\cdot 10^{-24}$

$N_L$  = Loschmidt'sche Zahl

$d_{\text{exp}}$  = experimentelle Dichte

$MG$  = Molekulargewicht der Formeleinheit

Durch Auflösen der Formel nach  $d$  errechnet sich die röntgenographische Dichte

$$d_{\text{röntg.}} = \frac{MG \cdot Z}{N_L \cdot V_E}$$

#### 9.4.3 Messungen am automatischen Einkristalldiffraktometer

Die Reflexintensitäten je eines Kristalls der Bor-Phosphor- und der Bor-Arsen-Phase wurden am automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen. Das Gerät der Firma Siemens war ein Dreikreisdiffraktometer mit Scintillationszähler, das mit einem Rechner gekoppelt ist. Gemessen wurde mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung bei 40 kV Spannung und 18 mA Stromstärke. Die Kristalle waren vorher mit Filmaufnahmen justiert worden. Auf dem Diffraktometer wurde

zunächst eine Anzahl von etwa 20 Reflexen aufgesucht, die zweckmäßigerweise in den verschiedenen Richtungen des reziproken Raumes liegen sollten. Mit einem Programmsystem wurden dann die genauen Werte der Winkel Theta, Chi und Phi dieser Reflexe bestimmt. Diese exakten Winkelpositionen dienten zur Verfeinerung der kristallographischen Achsen und Winkel über einige Least-Squares-Cyclen mit dem Programm "ANGSET" (103). Die dabei erhaltenen Werte befinden sich auf den Seiten 64 und 71. Die nunmehr genau bestimmten Gitterkonstanten ermöglichten das automatische Auffinden und Messen aller Reflexe.

Die Messung der Intensität eines Reflexes erfolgte in fünf Schritten. Ausgehend vom Maximum der Intensität wird durch einen Theta-Scan einmal die halbe integrale Intensität zu kleineren Thetawerten ( $I_1$ ), dann zu größeren Thetawerten ( $I_5$ ) und schließlich die ganze integrale Intensität ( $I_3$ ) des Reflexes gemessen. Die Addition der drei Messungen ergibt die Bruttointensität  $I_p$ . Im Anschluß daran wird zweimal die Intensität des Untergrunds gemessen ( $I_2$  und  $I_4$ ). Die integrale Untergrundintensität ist das Doppelte der Summe dieser beiden Werte. Durch Subtraktion der Untergrund- von der Bruttointensität gelangt man zur integralen Nettointensität eines Reflexes:

$$I_n = I_p - I_u$$

Die Nettointensitäten dienen zur Berechnung der Strukturamplituden  $F_{\text{obs.}}$ . Eine Kenngröße  $I_{\text{UP}}$  jedes Reflexes sagt aus, wie stark er sich vom Untergrund abhebt:

$$I_{\text{UP}} = I_u / I_p$$

Reflexe, für die  $I_{\text{UP}}$  größer war als 0,75 (B-P-Phase) bzw. 0,80 (B-As-Phase), wurden für die Strukturrechnungen nicht berücksichtigt.

Der Kristall der Bor-Phosphor-Phase war mit der monoklinen Achse b vorjustiert: die  $a^*$  und  $c^*$ -Achse der monoklinen Aufstellung lagen in der Ebene des Phi-Kreises und  $b^*$  wies schräg nach oben. Die meßtechnischen Daten sind in Tab. 16 zusammengestellt. Vermessen wurde eine Viertelkugel des Kristalls. Die Intensitäten der durch die dreizählige Symmetrie verbundenen Reflexe

wurden gemittelt und auf  $R\bar{3}m$  umindiziert. Ihre Abweichungen waren stets sehr gering und innerhalb der Meßgenauigkeit.

|                                                         |               |
|---------------------------------------------------------|---------------|
| Strahlung                                               | MoK $\alpha$  |
| Theta max                                               | 45 $^{\circ}$ |
| h min                                                   | 0             |
| h max                                                   | 9             |
| k min                                                   | 0             |
| k max                                                   | 8             |
| l min                                                   | -9            |
| l max                                                   | 10            |
| Anzahl der Meßdaten                                     | 1110          |
| Anzahl der Meßdaten<br>mit $I_{\text{up}}$ kleiner 0,75 | 867           |
| Anzahl der in $R\bar{3}m$<br>unabhängigen Meßdaten      | 329           |

Tab. 16 Die meßtechnischen Daten von  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$

Das einkristalline Bruchstück der Bor-Arsen-Phase war mit einer rhomboedrischen Achse vorjustiert. Hier lagen die beiden anderen reziproken Achsen in der Ebene des Phikreises, die dritte wies schräg nach oben. Die meßtechnischen Daten sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

|                                                        |               |
|--------------------------------------------------------|---------------|
| Strahlung                                              | MoK $\alpha$  |
| Theta max                                              | 30 $^{\circ}$ |
| h min                                                  | -5            |
| h max                                                  | 6             |
| k min                                                  | 0             |
| k max                                                  | 6             |
| l min                                                  | 0             |
| l max                                                  | 6             |
| Anzahl der Meßdaten                                    | 482           |
| Anzahl der Meßdaten<br>mit $I_{\text{up}}$ kleiner 0,8 | 443           |
| Anzahl der in $R\bar{3}m$<br>unabhängigen Meßdaten     | 137           |

Tab. 17 Die meßtechnischen Daten von  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$

Da die programatische Eingabe der Bedingungen für die Unabhängigkeit der Reflexe in  $R\bar{3}m$  am AED nicht vorgesehen war, wurde auch hier ein Quadrant des Kristalls vermessen. Die symmetrieverbundenen Meßdaten wurden wieder gemittelt. Infolge der erheblich kleineren Dimensionen des Bor-Arsen-Kristalls waren die Meßdaten insgesamt relativ schwach und die Messung konnte nur bis  $\Theta = 30^\circ$  durchgeführt werden.

## 9.5 Rechnerische Verfahren

### 9.5.1 Korrekturen der Reflexintensitäten

Auf eine Absorptionskorrektur an den gemessenen Intensitäten konnte verzichtet werden, da zum einen die eingesetzten Kristalle außerordentlich klein waren und zum anderen großen teils aus Bor bestanden, das die Röntgenstrahlung nur wenig absorbiert.

Für die Berechnung der Strukturamplituden  $F_{\text{obs.}}$  aus den gemessenen Intensitäten werden diese durch den Polarisations- und Lorentzfaktor dividiert.

$$F_{\text{obs.}}^2 = \frac{k^2 \cdot I}{P \cdot L}$$

Die beiden Korrekturfaktoren  $P$  und  $L$  sind glanzwinkelabhängige Größen. Ihre Einführung erfolgt durch die Programme zur Berechnung der  $F_{\text{obs.}}$  aus den Intensitäten. Das gleich gilt für den geometrischen Faktor  $G$ , der bei Daten aus äqui-Inklinations-Weissenbergaufnahmen zusätzlich eingeführt wird.

### 9.5.2 Patterson- und Fouriersynthesen

Zur Bestimmung der ungefähren Parameter der schwereren Atome dienen Pattersonsynthesen. Zur Berechnung der Pattersonfunktion

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \sum |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

werden nur die Absolutwerte der Strukturaktoren benötigt, die

allein aus den gemessenen Intensitäten zugänglich sind. Die Maxima dieser Funktion stellen die interatomaren Vektoren ( $\vec{u}$ ) in der Zelle dar; der Ursprung der Vektoren ist der Nullpunkt des Pattersonraumes. Die Höhe der Pattersonmaxima ist proportional dem Produkt der Elektronenzahlen der durch den interatomaren Vektor verbundenen Atome. Schwerere Atome sind dadurch von leichteren zu unterscheiden.

Die Lage der Pattersonmaxima ist gegeben durch die Differenz der Atomkoordinaten in der Elementarzelle. Man kombiniert deshalb die in der Raumgruppe möglichen Punktlagen und ordnet so zunächst die Pattersonmaxima für die schweren Atome zu. Mit den erhaltenen Parametern dieser Atome wird dann eine Elektronendichtesyntese gerechnet, wobei als Phasen für die Strukturfaktoren in erster Näherung der Phasenbeitrag eingesetzt wird, der von den mit Hilfe der Pattersonfunktion bereits lokalisierten schwereren Atomen stammt. Der Ausdruck für die Elektronendichte im Kristall lautet:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} \sum_{+ \infty}^{+ \infty} F_{hkl} \exp(-2\pi i \cdot (hx + ky + lz))$$

Darin ist  $F_{hkl}$  der gesamte Strukturfaktor, also Absolutwert plus Phase. Aus den Elektronendichtesyntesen werden dann auch die Positionen der leichteren Atome bestimmt.

In der Arbeit wurden Programmsysteme für zweidimensionale Patterson- und Fourierprojektionen (104) und solche für dreidimensionale Synthesen verwendet (105). Die Atomformamplituden der streuenden Atome wurden für  $B^O$ ,  $P^O$  und  $As^O$  aus dem Tabellenwerk von K. Sagel (106) entnommen.

### 9.5.3 Strukturverfeinerung

Die Parameter der Atome in der Elementarzelle, die grob aus den Elektronendichtesyntesen erhalten wurden, wurden nach dem Least-Squares-Rechenverfahren verfeinert. Dazu wurden für die Bor-Phosphor- und die Bor-Arsen-Phase die AED-Daten als  $F_{obs}$  eingesetzt. Alle Werte befanden sich jeweils auf der

gleichen Skala. Das verwendete Programmsystem stammte von G. Huttner (105). Es erlaubte die gleichzeitige Verfeinerung der Atomparameter, der isotropen Temperaturfaktoren, des Skalenfaktors und der Lagebesetzungszahlen aller Punktlagen in der Elementarzelle.

Als Kriterium für die Richtigkeit des Strukturvorschlags dient die Übereinstimmung zwischen den beobachteten ( $F_o$ ) und den aus den eingegebenen Atomparametern berechneten Struktur-faktoren ( $F_c$ ). Der R-Wert der Struktur ist definiert:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

## 10 Die Versuchsparameter der einzelnen Pyrolysen

### Bedeutung der Rubriken

- a = Versuchsnummer
- b = Substrattemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )
- c = Temperatur des Bortribromidvorrates ( $^{\circ}\text{C}$ )
- d = Dampfdruck des Bortribromids (Torr)
- e = Temperatur des Fremdatomhalogenidvorrates ( $^{\circ}\text{C}$ )
- f = Dampfdruck des Fremdatomhalogenids (Torr)
- g = Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit durch das Bortribromid (Liter/Stunde)
- h = Wasserstoffströmungsgeschwindigkeit durch das Fremdatomhalogenid (Liter/Stunde)
- i = Molverhältnis Bortribromid : Fremdatomhalogenid
- k = Dauer der Pyrolyse (Stunden)

### 10.1 Pyrolysen von Bor- und Phosphorhalogeniden

Versuche 1 bis 10 mit elektrischer Widerstandsheizung und Tantaldraht als Substrat

Alle übrigen Versuche mit Induktionsheizung

Versuche 11 bis 20 mit Tantalscheiben als Substrat

Versuche 21 bis 39 mit BN-überzogenen Graphitscheiben als Substrat

Versuche 37 bis 39 mit Darstellung des BN-Überzuges unmittelbar vor der Halogenidpyrolyse

Parameter dafür siehe 10.2

Versuche 1 bis 38 mit  $\text{PBr}_3$ , Versuch 39 mit  $\text{PCl}_3$  als Phosphorkomponente

| a   | b    | c    | d   | e    | f   | g   | h   | i    | k   |
|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| 1   | 1150 | 30,0 | 80  | -    | -   | 9   | -   | -    | 3   |
| 2   | 950  | 33,5 | 100 | 15,5 | 2   | 6   | 6   | 50:1 | 4   |
| 3   | 950  | 33,5 | 100 | 21,5 | 2,7 | 6   | 6   | 35:1 | 4   |
| 4   | 950  | 33,5 | 100 | 32,0 | 5   | 6   | 6   | 20:1 | 4,5 |
| 5   | 950  | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 6   | 6   | 10:1 | 4,5 |
| 6   | 950  | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 8   | 8   | 10:1 | 3   |
| 7   | 950  | 33,0 | 95  | 51,0 | 12  | 9   | 11  | 7:1  | 3   |
| 8   | 950  | 14,0 | 40  | 47,8 | 10  | 3   | 4   | 3:1  | 7,5 |
| 9   | 950  | 14,0 | 40  | 47,8 | 10  | 4   | 8   | 2:1  | 4   |
| 10  | 950  | 0,0  | 20  | 47,8 | 10  | 4   | 8   | 1:1  | 5   |
| 11  | 950  | 23,0 | 60  | 51,0 | 12  | 4   | 4   | 5:1  | 5   |
| 12  | 950  | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 4   | 4   | 10:1 | 8   |
| 13  | 1200 | 49,0 | 200 | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 40:1 | 6   |
| 14  | 1200 | 42,5 | 150 | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 30:1 | 7,5 |
| 15  | 1200 | 33,5 | 100 | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 20:1 | 6,5 |
| 16  | 1200 | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 1,5 | 1,5 | 10:1 | 8   |
| 17  | 1200 | 23,0 | 60  | 51,0 | 12  | 1,5 | 1,5 | 5:1  | 7   |
| 18  | 1200 | 23,0 | 60  | 71,0 | 30  | 1,5 | 1,5 | 2:1  | 8   |
| 19  | 1200 | 19,0 | 50  | 85,0 | 50  | 1,5 | 1,5 | 1:1  | 7   |
| 20  | 1200 | 14,0 | 40  | 98,0 | 80  | 1,5 | 1,5 | 1:2  | 11  |
| 21  | 1300 | 33,5 | 100 | 40,0 | 6,7 | 1,5 | 1,5 | 15:1 | 5,5 |
| 22  | 1400 | 33,5 | 100 | 40,0 | 6,7 | 1,5 | 1,5 | 15:1 | 5,5 |
| 23  | 1500 | 49,0 | 200 | -    | -   | 1,5 | -   | -    | 5   |
| 24  | 1500 | 49,0 | 200 | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 40:1 | 5   |
| 25  | 1500 | 49,0 | 200 | 38,0 | 6   | 1,5 | 1,5 | 33:1 | 5   |
| 26  | 1500 | 49,0 | 200 | 44,0 | 8   | 1,5 | 1,5 | 25:1 | 5   |
| 27  | 1500 | 49,0 | 200 | 47,8 | 10  | 1,5 | 1,5 | 20:1 | 5   |
| 28  | 1500 | 33,5 | 100 | 40,0 | 6,7 | 1,5 | 1,5 | 15:1 | 6   |
| 29  | 1500 | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 1,5 | 1,5 | 10:1 | 5   |
| 30a | 1500 | 19,0 | 50  | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 10:1 | 3   |
| 30b | 1500 | 33,5 | 100 | 47,8 | 10  | 1,5 | 1,5 | 10:1 | 2   |
| 30c | 1500 | 49,0 | 200 | 65,0 | 20  | 1,5 | 1,5 | 10:1 | 1,5 |
| 31a | 1500 | 33,5 | 100 | 32,0 | 5   | 1,5 | 1,5 | 20:1 | 2   |
| 31b | 1500 | 33,5 | 100 | 32,0 | 5   | 1   | 1   | 20:1 | 3   |
| 32  | 1750 | 42,5 | 150 | 47,8 | 10  | 3   | 3   | 15:1 | 0,3 |

| a   | b    | c    | d   | e     | f   | g   | h   | i     | k    |
|-----|------|------|-----|-------|-----|-----|-----|-------|------|
| 33a | 1650 | 33,5 | 100 | 65,0  | 20  | 2   | 2   | 5:1   | 0,25 |
| 33b | 1650 | 33,5 | 100 | 65,0  | 20  | 2   | 2   | 5:1   | 3    |
| 34a | 1700 | 33,5 | 100 | 85,0  | 50  | 2   | 2   | 2:1   | 0,25 |
| 34b | 1700 | 33,5 | 100 | 85,0  | 50  | 2   | 2   | 2:1   | 3    |
| 35a | 1700 | 33,5 | 100 | 102,0 | 100 | 2   | 2   | 1:1   | 0,25 |
| 35b | 1700 | 33,5 | 100 | 102,0 | 100 | 2   | 2   | 1:1   | 3    |
| 36a | 1800 | 19,0 | 50  | 102,0 | 100 | 2   | 2   | 1:2   | 0,25 |
| 36b | 1800 | 19,0 | 50  | 102,0 | 100 | 2   | 2   | 1:2   | 3    |
| 37  | 1900 | 33,5 | 100 | 20,0  | 2,2 | 2,5 | 2,5 | 45:1  | 0,3  |
| 38  | 1900 | 33,5 | 100 | 26,0  | 3   | 2,5 | 2,5 | 33:1  | 0,5  |
| 39  | 1800 | 38,0 | 120 | 17,0  | 80  | 2,5 | 2,5 | 1,5:1 | 0,5  |

## 10.2 Pyrolysen von Bor- und Arsenhalogeniden

Alle Versuche mit Induktionsheizung

Versuche 66 und 67 mit vorgefertigtem BN-Überzug

Bei allen übrigen Versuchen Darstellung des BN-Überzuges unmittelbar vor der Halogenid-Pyrolyse

Darstellung der BN-Überzüge im Ölpumpenvakuum

Temperatur des Trichlorborazol-Vorrates: 50-60 °C

Substrattemperatur: 1200-1250 °C

Versuchsdauer zur Herstellung der Überzüge: 15-20 min.

Versuche 54 bis 56 mit Erhöhung der Substrattemperatur während des Versuchs: a=Dauer bei niedriger Temperatur; b=Dauer bei hoher Temperatur.

| a  | b                | c    | d   | e  | f   | g   | h   | i     | k               |
|----|------------------|------|-----|----|-----|-----|-----|-------|-----------------|
| 40 | 900              | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 2   | 4   | 1:1   | 1               |
| 41 | 1200             | 33,5 | 100 | 72 | 100 | 2,4 | 4,8 | 1:2   | 0,5             |
| 42 | 1200             | 33,5 | 100 | 72 | 100 | 2,2 | 2,2 | 1:1   | 1               |
| 43 | 1200             | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 2,5 | 2,5 | 2:1   | 0,25            |
| 44 | 1200             | 33,5 | 100 | 36 | 20  | 1,2 | 2,4 | 2,5:1 | 1               |
| 45 | 1200             | 33,5 | 100 | 36 | 20  | 1,5 | 2,4 | 3:1   | 1               |
| 46 | 1200             | 33,5 | 100 | 30 | 15  | 1,2 | 2,0 | 4:1   | 1               |
| 47 | 1350             | 22,0 | 55  | 60 | 55  | 0,6 | 2,4 | 1:4   | 0,7             |
| 48 | 1350             | 33,5 | 100 | 72 | 100 | 2,4 | 4,8 | 1:2   | 1               |
| 49 | 1350             | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 2,4 | 4,8 | 1:1   | 1,5             |
| 50 | 1350             | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 1,1 | 2,2 | 1:1   | 1,5             |
| 51 | 1350             | 33,5 | 100 | 42 | 27  | 1,4 | 2,5 | 2:1   | 1               |
| 52 | 1600             | 33,5 | 100 | 72 | 100 | 2,4 | 4,8 | 1:2   | 0,7             |
| 53 | 1600             | 33,5 | 100 | 90 | 200 | 2,4 | 4,8 | 1:4   | 1               |
| 54 | a:1200<br>b:1650 | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 1,1 | 2,2 | 1:1   | a:1<br>b:1      |
| 55 | a:1300<br>b:1600 | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 1,1 | 2,2 | 1:1   | a:0,25<br>b:0,5 |
| 56 | a:1200<br>b:1550 | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 1,1 | 2,2 | 1:1   | a:1<br>b:0,2    |
| 57 | 1600             | 33,5 | 100 | 57 | 50  | 1   | 2   | 1:1   | 0,5             |
| 58 | 1450             | 33,5 | 100 | 41 | 25  | 1,2 | 2,4 | 2:1   | 3               |
| 59 | 1450             | 25,0 | 70  | 37 | 21  | 1,2 | 2,5 | 2,5:1 | 2               |
| 60 | 1350             | 22,0 | 55  | 22 | 9   | 1   | 2,5 | 2,5:1 | 1               |
| 61 | 1350             | 34,5 | 105 | 37 | 21  | 1,2 | 2,0 | 3:1   | 0,5             |
| 62 | 1350             | 33,5 | 100 | 36 | 20  | 1,6 | 2,0 | 4:1   | 1               |
| 63 | 1150             | 22,0 | 55  | 22 | 9   | 1,9 | 1,7 | 7:1   | 1,5             |
| 64 | 1200             | 49,0 | 200 | 27 | 12  | 0,8 | 1,7 | 7:1   | 0,5             |
| 65 | 1450             | 25,0 | 70  | -  | -   | 1,2 | -   | -     | 1               |
| 66 | 1450             | 25,0 | 70  | 37 | 21  | 1,2 | 2,5 | 2,5:1 | 1,5             |
| 67 | 1350             | 25,0 | 70  | 37 | 21  | 1,2 | 2,5 | 2,5:1 | 1,5             |

### 10.3 Pyrolysen von Bor- und Antimonhalogeniden

Alle Versuche mit Induktionsheizung und vorgefertigten BN-Überzügen als Substrat.

| a  | b    | c    | d   | e  | f  | g   | h   | i   | k |
|----|------|------|-----|----|----|-----|-----|-----|---|
| 68 | 900  | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 3 |
| 69 | 1000 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 2 |
| 70 | 1050 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 3 |
| 71 | 1150 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 1 |
| 72 | 1250 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 3 |
| 73 | 1400 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 3 |
| 74 | 1550 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 1   | 5   | 1:1 | 2 |
| 75 | 800  | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 3,5 | 8,5 | 2:1 | 3 |
| 76 | 900  | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 3,5 | 8,5 | 2:1 | 2 |
| 77 | 1100 | 33,5 | 100 | 75 | 20 | 3,5 | 8,5 | 2:1 | 2 |

11. Anhang

11.1 Tabellen der beobachteten ( $F_o$ ) und berechneten ( $F_c$ )  
Strukturfaktoren

11.1.1 Rhomboedrisches Borphosphid  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$

| h | k | l  | $F_o$ | $F_c$ | h | k | l  | $F_o$ | $F_c$ | h | k | l  | $F_o$ | $F_c$ |
|---|---|----|-------|-------|---|---|----|-------|-------|---|---|----|-------|-------|
| 0 | 0 | 7  | 7,59  | 7,43  | 3 | 3 | -4 | 11,36 | 11,36 | 5 | 5 | 9  | 2,63  | 2,23  |
| 0 | 0 | 5  | 15,74 | 15,81 | 3 | 3 | -3 | 13,48 | 13,81 | 5 | 5 | 10 | 2,86  | 3,22  |
| 0 | 0 | 4  | 2,65  | 2,93  | 3 | 3 | -2 | 8,22  | 8,45  | 6 | 6 | -3 | 2,98  | 2,94  |
| 0 | 0 | 3  | 8,72  | 8,76  | 3 | 3 | -1 | 9,35  | 9,64  | 6 | 6 | -2 | 9,72  | 9,67  |
| 1 | 1 | -8 | 9,35  | 8,87  | 3 | 3 | 0  | 3,05  | 2,80  | 6 | 6 | -1 | 2,89  | 2,95  |
| 1 | 1 | -7 | 1,89  | 2,11  | 3 | 3 | 1  | 17,57 | 17,86 | 6 | 6 | 0  | 6,67  | 6,54  |
| 1 | 1 | -5 | 4,78  | 4,65  | 3 | 3 | 2  | 9,16  | 8,96  | 6 | 6 | 3  | 14,03 | 14,10 |
| 1 | 1 | -4 | 2,70  | 2,55  | 3 | 3 | 4  | 11,93 | 11,92 | 6 | 6 | 5  | 8,17  | 8,30  |
| 1 | 1 | -3 | 12,67 | 12,93 | 3 | 3 | 5  | 11,52 | 11,51 | 6 | 6 | 6  | 3,72  | 3,84  |
| 1 | 1 | -2 | 5,29  | 5,93  | 3 | 3 | 6  | 12,53 | 12,80 | 6 | 6 | 8  | 10,04 | 9,77  |
| 1 | 1 | -1 | 27,74 | 26,53 | 3 | 3 | 7  | 6,14  | 6,26  | 6 | 6 | 10 | 2,95  | 3,19  |
| 1 | 1 | 0  | 14,29 | 14,11 | 3 | 3 | 8  | 2,08  | 1,66  | 7 | 7 | -2 | 3,42  | 3,12  |
| 1 | 1 | 1  | 10,46 | 9,87  | 3 | 3 | 9  | 4,92  | 4,74  | 7 | 7 | -1 | 1,80  | 0,99  |
| 1 | 1 | 2  | 22,16 | 21,78 | 3 | 3 | 10 | 6,53  | 6,37  | 7 | 7 | 0  | 5,84  | 5,60  |
| 1 | 1 | 4  | 21,60 | 22,08 | 4 | 4 | -4 | 4,48  | 4,50  | 7 | 7 | 1  | 2,89  | 2,75  |
| 1 | 1 | 5  | 5,54  | 5,40  | 4 | 4 | -3 | 10,04 | 10,01 | 7 | 7 | 2  | 7,96  | 7,74  |
| 1 | 1 | 6  | 2,08  | 1,91  | 4 | 4 | -2 | 9,90  | 9,86  | 7 | 7 | 3  | 4,64  | 4,97  |
| 1 | 1 | 7  | 8,98  | 9,12  | 4 | 4 | -1 | 1,59  | 1,06  | 7 | 7 | 4  | 5,05  | 5,21  |
| 1 | 1 | 9  | 8,42  | 8,36  | 4 | 4 | 0  | 7,59  | 7,90  | 7 | 7 | 5  | 2,86  | 2,55  |
| 1 | 1 | 10 | 1,55  | 0,55  | 4 | 4 | 1  | 10,32 | 10,66 | 7 | 7 | 7  | 13,34 | 12,95 |
| 2 | 2 | -8 | 6,09  | 6,09  | 4 | 4 | 2  | 14,73 | 14,65 | 8 | 8 | 2  | 4,36  | 4,18  |
| 2 | 2 | -7 | 4,13  | 4,36  | 4 | 4 | 3  | 12,23 | 12,17 | 8 | 8 | 4  | 5,96  | 5,72  |
| 2 | 2 | -5 | 7,76  | 7,58  | 4 | 4 | 4  | 3,90  | 3,46  | 8 | 8 | 5  | 2,95  | 3,04  |
| 2 | 2 | -4 | 12,63 | 12,54 | 4 | 4 | 5  | 9,05  | 8,85  | 8 | 8 | 6  | 4,32  | 4,64  |
| 2 | 2 | -3 | 12,39 | 12,39 | 4 | 4 | 6  | 6,65  | 6,52  | 8 | 8 | 7  | 3,74  | 3,87  |
| 2 | 2 | -2 | 6,42  | 7,44  | 4 | 4 | 7  | 2,29  | 2,42  | 1 | 0 | -9 | 2,10  | 2,26  |
| 2 | 2 | -1 | 3,67  | 2,90  | 4 | 4 | 8  | 7,11  | 6,76  | 1 | 0 | -7 | 4,43  | 4,24  |
| 2 | 2 | 0  | 8,59  | 8,77  | 4 | 4 | 9  | 3,97  | 3,93  | 1 | 0 | -6 | 14,01 | 13,98 |
| 2 | 2 | 1  | 15,12 | 14,85 | 4 | 4 | 10 | 8,54  | 8,17  | 1 | 0 | -5 | 8,19  | 8,17  |
| 2 | 2 | 2  | 12,49 | 12,48 | 5 | 5 | -4 | 4,66  | 4,17  | 1 | 0 | -4 | 2,93  | 2,63  |
| 2 | 2 | 3  | 8,10  | 8,34  | 5 | 5 | -3 | 5,08  | 5,23  | 1 | 0 | -3 | 13,18 | 13,55 |
| 2 | 2 | 4  | 10,27 | 10,92 | 5 | 5 | -2 | 1,80  | 2,47  | 1 | 0 | -2 | 14,03 | 13,72 |
| 2 | 2 | 5  | 9,44  | 9,69  | 5 | 5 | -1 | 5,45  | 5,74  | 1 | 0 | -1 | 15,28 | 14,65 |
| 2 | 2 | 6  | 18,14 | 18,29 | 5 | 5 | 0  | 5,12  | 5,19  | 1 | 0 | 3  | 8,63  | 8,36  |
| 2 | 2 | 7  | 5,35  | 5,29  | 5 | 5 | 1  | 16,04 | 16,34 | 1 | 0 | 4  | 14,59 | 14,52 |
| 2 | 2 | 8  | 2,26  | 2,01  | 5 | 5 | 2  | 9,02  | 9,27  | 1 | 0 | 5  | 10,59 | 10,71 |
| 2 | 2 | 9  | 1,55  | 0,92  | 5 | 5 | 3  | 6,79  | 6,78  | 1 | 0 | 6  | 5,52  | 5,46  |
| 2 | 2 | 10 | 1,99  | 2,03  | 5 | 5 | 4  | 6,32  | 6,28  | 1 | 0 | 8  | 4,25  | 3,68  |
| 3 | 3 | -7 | 2,70  | 2,46  | 5 | 5 | 5  | 1,87  | 1,99  | 1 | 0 | 9  | 4,66  | 4,42  |
| 3 | 3 | -6 | 7,66  | 7,53  | 5 | 5 | 6  | 7,04  | 7,47  | 2 | 1 | -8 | 2,84  | 2,94  |
| 3 | 3 | -5 | 5,35  | 4,95  | 5 | 5 | 7  | 7,36  | 7,36  | 2 | 1 | -7 | 7,41  | 7,48  |

| h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> |
|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|
| 2 | 1 | -5 | 2,24           | 1,80           | 7 | 6 | -2 | 3,74           | 3,88           | 4 | 2 | 7  | 6,42           | 6,51           |
| 2 | 1 | -4 | 12,30          | 12,16          | 7 | 6 | -1 | 4,29           | 4,49           | 4 | 2 | 8  | 4,78           | 4,83           |
| 2 | 1 | -3 | 9,21           | 9,16           | 7 | 6 | 1  | 2,52           | 3,07           | 4 | 2 | 9  | 5,86           | 5,80           |
| 2 | 1 | -2 | 15,70          | 15,92          | 7 | 6 | 2  | 7,43           | 7,48           | 4 | 2 | 10 | 3,67           | 3,73           |
| 2 | 1 | -1 | 2,91           | 2,44           | 7 | 6 | 3  | 6,99           | 7,20           | 5 | 3 | -6 | 5,12           | 5,35           |
| 2 | 1 | 3  | 15,76          | 15,48          | 7 | 6 | 4  | 3,65           | 3,70           | 5 | 3 | -5 | 2,52           | 2,46           |
| 2 | 1 | 6  | 3,49           | 3,57           | 7 | 6 | 8  | 4,04           | 4,24           | 5 | 3 | -4 | 6,83           | 6,47           |
| 2 | 1 | 7  | 2,65           | 2,90           | 7 | 6 | 9  | 5,19           | 5,43           | 5 | 3 | -3 | 4,62           | 4,66           |
| 2 | 1 | 8  | 9,67           | 9,25           | 8 | 7 | 0  | 3,19           | 3,33           | 5 | 3 | -2 | 7,43           | 7,39           |
| 2 | 1 | 9  | 5,31           | 5,11           | 8 | 7 | 1  | 9,16           | 9,11           | 5 | 3 | -1 | 10,46          | 10,93          |
| 2 | 1 | 10 | 2,61           | 2,38           | 8 | 7 | 2  | 3,90           | 3,79           | 5 | 3 | 0  | 4,80           | 4,98           |
| 3 | 2 | -7 | 3,44           | 3,07           | 8 | 7 | 4  | 4,92           | 4,68           | 5 | 3 | 8  | 7,39           | 7,81           |
| 3 | 2 | -6 | 4,64           | 4,64           | 8 | 7 | 5  | 2,86           | 2,62           | 5 | 3 | 9  | 8,70           | 8,45           |
| 3 | 2 | -5 | 5,26           | 5,13           | 9 | 8 | 3  | 4,25           | 4,28           | 6 | 4 | -5 | 5,63           | 5,48           |
| 3 | 2 | -4 | 4,27           | 4,04           | 9 | 8 | 4  | 2,75           | 3,02           | 6 | 4 | -4 | 2,56           | 2,27           |
| 3 | 2 | -3 | 7,62           | 7,82           | 9 | 8 | 5  | 6,02           | 5,86           | 6 | 4 | -3 | 1,71           | 1,43           |
| 3 | 2 | -1 | 7,16           | 7,70           | 9 | 1 | -1 | 2,33           | 2,15           | 6 | 4 | -2 | 4,89           | 5,00           |
| 3 | 2 | 0  | 22,32          | 22,48          | 7 | 1 | -1 | 4,99           | 4,92           | 6 | 4 | 0  | 14,93          | 15,30          |
| 3 | 2 | 4  | 6,46           | 6,53           | 6 | 1 | -1 | 11,38          | 11,03          | 6 | 4 | 1  | 10,71          | 10,82          |
| 3 | 2 | 5  | 8,84           | 9,21           | 4 | 1 | -1 | 9,79           | 9,53           | 6 | 4 | 8  | 7,04           | 7,13           |
| 3 | 2 | 6  | 3,55           | 3,97           | 3 | 1 | -1 | 10,99          | 11,56          | 6 | 4 | 9  | 2,08           | 2,03           |
| 3 | 2 | 7  | 8,54           | 8,79           | 2 | 0 | -8 | 4,34           | 4,22           | 6 | 4 | 10 | 4,48           | 4,44           |
| 3 | 2 | 10 | 5,40           | 5,46           | 2 | 0 | -7 | 7,46           | 7,32           | 7 | 5 | -3 | 3,23           | 3,28           |
| 4 | 3 | -4 | 1,66           | 1,62           | 2 | 0 | -6 | 2,95           | 2,58           | 7 | 5 | -1 | 8,33           | 8,51           |
| 4 | 3 | -2 | 9,93           | 10,26          | 2 | 0 | -5 | 3,55           | 3,41           | 7 | 5 | 0  | 7,11           | 7,28           |
| 4 | 3 | -1 | 10,94          | 11,38          | 2 | 0 | -3 | 3,00           | 3,15           | 7 | 5 | 2  | 5,42           | 5,39           |
| 4 | 3 | 0  | 8,63           | 8,83           | 2 | 0 | -2 | 23,29          | 22,74          | 7 | 5 | 9  | 6,88           | 7,19           |
| 4 | 3 | 5  | 7,89           | 8,15           | 2 | 0 | 4  | 6,69           | 7,26           | 8 | 6 | 1  | 6,37           | 6,41           |
| 4 | 3 | 7  | 5,03           | 5,47           | 2 | 0 | 5  | 6,05           | 6,34           | 8 | 6 | 3  | 4,50           | 4,69           |
| 4 | 3 | 8  | 6,65           | 6,74           | 2 | 0 | 6  | 2,31           | 1,74           | 9 | 7 | 1  | 3,58           | 3,73           |
| 4 | 3 | 9  | 4,82           | 4,91           | 2 | 0 | 7  | 6,39           | 6,42           | 7 | 1 | -2 | 7,82           | 7,69           |
| 5 | 4 | -5 | 5,12           | 5,18           | 2 | 0 | 8  | 9,35           | 9,78           | 6 | 1 | -2 | 7,43           | 7,16           |
| 5 | 4 | -4 | 4,85           | 5,05           | 3 | 1 | -7 | 4,71           | 4,70           | 5 | 1 | -2 | 14,61          | 14,79          |
| 5 | 4 | -3 | 8,42           | 8,36           | 3 | 1 | -6 | 4,80           | 4,61           | 4 | 1 | -2 | 3,62           | 3,90           |
| 5 | 4 | 0  | 7,94           | 7,89           | 3 | 1 | -5 | 9,07           | 8,80           | 5 | 2 | -1 | 12,26          | 11,96          |
| 5 | 4 | 1  | 2,38           | 2,66           | 3 | 1 | -4 | 7,99           | 7,89           | 6 | 2 | -1 | 3,51           | 3,34           |
| 5 | 4 | 2  | 9,79           | 10,11          | 3 | 1 | -3 | 7,96           | 7,66           | 9 | 2 | -1 | 5,70           | 5,66           |
| 5 | 4 | 6  | 8,82           | 9,09           | 3 | 1 | -2 | 7,80           | 7,77           | 3 | 0 | -8 | 6,74           | 6,46           |
| 5 | 4 | 7  | 11,17          | 11,31          | 3 | 1 | 5  | 7,36           | 7,46           | 3 | 0 | -7 | 2,84           | 1,99           |
| 5 | 4 | 8  | 2,26           | 2,74           | 3 | 1 | 6  | 9,30           | 9,45           | 3 | 0 | -6 | 5,86           | 6,04           |
| 5 | 4 | 10 | 2,47           | 2,40           | 3 | 1 | 7  | 11,98          | 12,41          | 3 | 0 | -5 | 6,19           | 6,30           |
| 6 | 5 | -4 | 4,06           | 4,10           | 3 | 1 | 8  | 2,56           | 2,40           | 3 | 0 | -4 | 5,59           | 5,58           |
| 6 | 5 | -3 | 3,14           | 2,98           | 3 | 1 | 9  | 4,11           | 3,64           | 3 | 0 | -3 | 17,06          | 16,84          |
| 6 | 5 | -2 | 5,05           | 5,07           | 4 | 2 | -6 | 8,96           | 8,36           | 3 | 0 | 7  | 6,67           | 6,60           |
| 6 | 5 | -1 | 7,27           | 7,48           | 4 | 2 | -5 | 10,66          | 10,51          | 3 | 0 | 8  | 4,20           | 4,16           |
| 6 | 5 | 0  | 2,48           | 3,06           | 4 | 2 | -4 | 2,15           | 2,32           | 3 | 0 | 9  | 8,68           | 8,74           |
| 6 | 5 | 1  | 5,12           | 5,09           | 4 | 2 | -2 | 9,95           | 10,29          | 4 | 1 | -7 | 3,74           | 3,48           |
| 6 | 5 | 9  | 5,12           | 5,16           | 4 | 2 | -1 | 12,03          | 12,36          | 4 | 1 | -6 | 4,39           | 4,33           |
| 6 | 5 | 10 | 3,19           | 3,74           | 4 | 2 | 6  | 3,32           | 3,48           | 4 | 1 | -5 | 3,19           | 2,81           |

| h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> |
|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|
| 4 | 1 | -4 | 7,32           | 7,23           | 8 | 5 | -2 | 5,93           | 5,97           | 5 | 1 | -5 | 9,46           | 9,38           |
| 4 | 1 | -3 | 4,02           | 3,90           | 8 | 5 | -1 | 2,61           | 2,45           | 5 | 1 | -4 | 3,83           | 3,63           |
| 4 | 1 | 8  | 6,14           | 6,06           | 8 | 5 | 1  | 2,59           | 2,49           | 6 | 2 | -4 | 2,54           | 2,13           |
| 4 | 1 | 9  | 3,49           | 3,61           | 9 | 6 | 0  | 6,35           | 6,44           | 6 | 2 | -3 | 10,92          | 11,05          |
| 5 | 2 | -6 | 3,16           | 2,93           | 9 | 6 | 1  | 3,95           | 4,30           | 7 | 3 | -3 | 6,58           | 6,85           |
| 5 | 2 | -4 | 2,91           | 3,07           | 9 | 6 | 2  | 8,12           | 7,87           | 8 | 4 | -3 | 1,62           | 1,26           |
| 5 | 2 | -3 | 5,69           | 6,00           | 9 | 2 | -2 | 4,64           | 4,58           | 8 | 4 | -2 | 4,27           | 4,16           |
| 5 | 2 | -2 | 6,30           | 6,26           | 8 | 2 | -2 | 5,10           | 5,23           | 8 | 4 | -1 | 7,52           | 7,34           |
| 5 | 2 | 8  | 6,28           | 6,75           | 7 | 2 | -2 | 2,03           | 1,76           | 9 | 5 | -1 | 2,93           | 3,22           |
| 5 | 2 | 9  | 2,45           | 2,73           | 6 | 2 | -2 | 5,15           | 5,05           | 9 | 5 | 0  | 2,12           | 1,89           |
| 5 | 2 | 10 | 3,65           | 3,33           | 8 | 1 | -3 | 8,33           | 8,01           | 7 | 2 | -3 | 4,71           | 4,80           |
| 6 | 3 | -4 | 8,66           | 8,70           | 7 | 1 | -3 | 2,40           | 2,04           | 8 | 3 | -2 | 3,97           | 3,80           |
| 6 | 3 | -3 | 3,97           | 3,90           | 5 | 1 | -3 | 4,73           | 4,96           | 7 | 1 | -4 | 6,39           | 6,37           |
| 6 | 3 | -2 | 5,70           | 5,53           | 7 | 3 | -1 | 2,70           | 2,57           | 6 | 1 | -4 | 1,87           | 1,63           |
| 6 | 3 | -1 | 7,43           | 7,46           | 8 | 3 | -1 | 5,45           | 5,34           | 5 | 0 | -6 | 4,85           | 4,59           |
| 6 | 3 | 9  | 2,19           | 2,08           | 9 | 3 | -1 | 3,07           | 3,42           | 5 | 0 | -5 | 4,36           | 4,34           |
| 7 | 4 | -4 | 2,84           | 2,61           | 4 | 0 | -6 | 3,16           | 2,61           | 7 | 2 | -4 | 5,56           | 5,38           |
| 7 | 4 | -2 | 8,45           | 8,37           | 4 | 0 | -5 | 2,68           | 2,10           | 8 | 3 | -3 | 2,89           | 2,73           |
| 7 | 4 | -1 | 3,85           | 3,78           | 4 | 0 | -4 | 15,53          | 15,33          | 6 | 0 | -6 | 9,46           | 9,16           |
| 7 | 4 | 0  | 5,24           | 5,37           | 5 | 1 | -6 | 2,65           | 2,73           |   |   |    |                |                |

11.1.2 Rhomboedrisches Borarsenid  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$

| h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> | h | k | l  | F <sub>O</sub> | F <sub>C</sub> |
|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|---|---|----|----------------|----------------|
| 0 | 2 | 2  | 31,16          | 31,18          | 1 | 3 | -3 | 21,72          | 20,22          | 3 | 4 | 6  | 6,33           | 6,53           |
| 0 | 0 | 5  | 28,82          | 30,43          | 1 | 3 | -2 | 13,77          | 12,90          | 3 | 4 | 4  | 25,55          | 24,37          |
| 0 | 0 | 4  | 18,85          | 19,98          | 1 | 3 | -1 | 17,73          | 19,22          | 3 | 4 | 3  | 32,16          | 30,39          |
| 0 | 0 | 3  | 15,74          | 16,37          | 1 | 3 | 1  | 27,89          | 26,80          | 3 | 4 | -1 | 23,00          | 22,75          |
| 0 | 0 | 2  | 9,16           | 9,74           | 1 | 3 | 2  | 34,37          | 32,60          | 3 | 4 | -2 | 23,93          | 23,67          |
| 0 | 0 | 1  | 24,77          | 26,14          | 1 | 3 | 3  | 19,38          | 19,88          | 3 | 3 | -3 | 18,48          | 16,51          |
| 0 | 1 | 6  | 7,63           | 7,07           | 1 | 2 | 2  | 44,84          | 41,80          | 3 | 3 | -2 | 24,27          | 23,73          |
| 0 | 1 | 5  | 21,41          | 22,13          | 1 | 2 | 1  | 47,55          | 46,14          | 3 | 3 | -1 | 29,07          | 29,26          |
| 0 | 1 | 4  | 31,72          | 33,02          | 1 | 2 | -1 | 8,94           | 8,55           | 4 | 0 | 6  | 23,84          | 25,88          |
| 0 | 1 | 3  | 28,51          | 29,78          | 1 | 2 | -2 | 32,44          | 33,02          | 4 | 1 | -4 | 17,76          | 16,43          |
| 0 | 1 | 2  | 9,01           | 9,15           | 1 | 2 | -3 | 29,10          | 27,51          | 4 | 3 | -3 | 13,52          | 12,61          |
| 0 | 1 | 1  | 21,03          | 22,68          | 1 | 2 | -4 | 24,46          | 24,16          | 4 | 3 | -4 | 7,76           | 7,11           |
| 0 | 1 | -1 | 42,78          | 45,08          | 1 | 1 | -5 | 9,22           | 9,33           | 4 | 4 | -3 | 21,38          | 21,67          |
| 0 | 1 | -2 | 34,09          | 34,70          | 1 | 1 | -4 | 7,57           | 7,19           | 4 | 4 | -2 | 18,95          | 19,78          |
| 0 | 1 | -3 | 17,51          | 18,86          | 1 | 1 | -3 | 28,64          | 28,20          | 4 | 4 | 6  | 20,53          | 21,09          |
| 0 | 1 | -4 | 10,72          | 10,54          | 1 | 1 | -2 | 30,16          | 30,03          | 4 | 5 | 6  | 22,47          | 22,41          |
| 0 | 1 | -5 | 20,35          | 20,95          | 1 | 1 | -1 | 47,74          | 48,59          | 4 | 5 | 5  | 20,91          | 20,17          |
| 0 | 2 | -3 | 17,92          | 17,53          | 1 | 1 | 1  | 23,28          | 21,33          | 4 | 5 | -1 | 7,70           | 6,59           |
| 0 | 2 | -2 | 43,56          | 43,53          | 2 | 2 | -4 | 26,77          | 25,52          | 4 | 6 | -1 | 9,97           | 10,84          |
| 0 | 2 | 3  | 42,19          | 44,23          | 2 | 2 | -3 | 27,30          | 27,11          | 4 | 6 | 6  | 10,25          | 10,94          |
| 0 | 2 | 4  | 20,47          | 21,19          | 2 | 2 | -1 | 6,86           | 6,80           | 5 | 6 | 6  | 7,10           | 7,36           |
| 0 | 2 | 5  | 9,35           | 9,28           | 2 | 2 | 3  | 13,59          | 13,00          | 5 | 6 | 5  | 15,05          | 15,11          |
| 0 | 2 | 6  | 6,70           | 5,97           | 2 | 2 | 5  | 25,80          | 25,91          | 5 | 6 | 3  | 13,12          | 12,58          |
| 0 | 3 | 5  | 10,81          | 11,69          | 2 | 2 | 6  | 32,59          | 32,43          | 5 | 6 | 2  | 7,57           | 8,08           |
| 0 | 3 | 4  | 11,03          | 11,40          | 2 | 3 | 6  | 13,84          | 14,25          | 5 | 6 | 1  | 7,67           | 6,14           |
| 0 | 3 | 3  | 19,57          | 17,29          | 2 | 3 | 5  | 27,76          | 26,55          | 5 | 6 | 0  | 11,16          | 12,23          |
| 0 | 3 | -3 | 33,59          | 33,25          | 2 | 3 | 4  | 26,58          | 24,64          | 5 | 5 | -1 | 16,02          | 16,49          |
| 0 | 3 | -4 | 17,14          | 17,61          | 2 | 3 | 3  | 21,10          | 19,52          | 5 | 5 | 0  | 15,92          | 18,04          |
| 0 | 4 | 5  | 20,53          | 22,51          | 2 | 3 | -1 | 23,96          | 24,11          | 5 | 5 | 5  | 19,01          | 18,22          |
| 1 | 6 | 3  | 21,84          | 23,76          | 2 | 3 | -2 | 6,17           | 4,88           | 5 | 3 | -3 | 17,64          | 17,11          |
| 1 | 6 | 2  | 16,55          | 16,69          | 2 | 3 | -3 | 10,13          | 10,12          | 5 | 3 | -2 | 14,30          | 16,25          |
| 1 | 6 | 1  | 9,44           | 9,01           | 2 | 4 | -3 | 7,91           | 6,79           | 5 | 2 | -3 | 17,17          | 16,49          |
| 1 | 5 | -2 | 27,36          | 26,88          | 2 | 4 | -2 | 24,65          | 23,54          | 5 | 0 | -3 | 9,35           | 7,83           |
| 1 | 5 | -1 | 18,23          | 16,99          | 2 | 4 | -1 | 29,85          | 30,69          | 6 | 0 | -2 | 14,80          | 13,93          |
| 1 | 5 | 1  | 6,70           | 6,67           | 2 | 4 | 4  | 33,34          | 32,18          | 6 | 0 | -1 | 26,05          | 25,53          |
| 1 | 5 | 2  | 7,17           | 6,59           | 2 | 4 | 5  | 20,72          | 19,60          | 6 | 0 | 0  | 10,56          | 10,30          |
| 1 | 5 | 3  | 23,28          | 22,79          | 2 | 4 | 6  | 6,36           | 5,14           | 6 | 1 | 6  | 6,57           | 5,70           |
| 1 | 5 | 4  | 18,20          | 19,20          | 2 | 5 | 5  | 10,75          | 11,09          | 6 | 1 | -1 | 22,81          | 22,60          |
| 1 | 5 | 5  | 23,15          | 24,33          | 2 | 5 | -1 | 21,63          | 21,41          | 6 | 1 | -2 | 16,45          | 17,65          |
| 1 | 4 | 6  | 19,35          | 20,19          | 2 | 5 | -2 | 18,76          | 19,36          | 6 | 2 | -2 | 13,31          | 14,26          |
| 1 | 4 | 4  | 25,83          | 26,36          | 3 | 6 | 3  | 11,78          | 11,18          | 6 | 2 | -1 | 5,52           | 5,47           |
| 1 | 4 | 3  | 11,28          | 10,89          | 3 | 6 | 0  | 12,03          | 12,94          | 6 | 2 | 6  | 10,69          | 12,30          |
| 1 | 4 | 1  | 36,08          | 37,71          | 3 | 5 | -1 | 11,50          | 12,07          | 6 | 3 | 6  | 25,89          | 25,37          |
| 1 | 4 | -1 | 22,62          | 23,27          | 3 | 5 | 3  | 23,65          | 22,88          | 6 | 3 | -1 | 13,24          | 13,18          |
| 1 | 4 | -3 | 6,42           | 6,81           | 3 | 5 | 4  | 8,72           | 8,18           | 6 | 3 | -2 | 9,38           | 7,60           |
| 1 | 3 | -4 | 21,84          | 21,90          | 3 | 5 | 5  | 15,02          | 15,00          |   |   |    |                |                |

## 11.2 Intensitäten, Theta- und d-Werte der dargestellten Phasen

In den folgenden Tabellen sind die Intensitäten, Theta- und d-Werte der in unseren Versuchen dargestellten Verbindungen zusammengestellt und für die bekannten Phasen mit den Literaturwerten verglichen. Die Werte für die Bor-Phosphor und die Bor-Arsenphase stammen aus Einkristallaufnahmen am AED, alle übrigen von Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung. Den Theta-Werten der Einkristallaufnahmen liegen die mit dem Programmsystem ANGSET (123) verfeinerten Zellkonstanten zu Grunde. Sie sind auf Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung umgerechnet. Die Nettointensitäten dieser Reflexe sind nach dem in Abschnitt 9.4.3 beschriebenen Verfahren berechnet und auf den Standard 100 für den Reflex mit der stärksten Intensität bezogen.

Nettointensitäten, Theta- und d-Werte der rhomboedrischen  
Bor-Phosphor-Phase  $B_{12}(P_{1,36}B_{0,64})$  aus Einkristalldaten

| $I_n$ | Theta | d      | h k l         |
|-------|-------|--------|---------------|
| 4,0   | 9,37  | 4,7311 | 0 0 1         |
| 22,6  | 11,27 | 3,9412 | 1 1 1         |
| 41,6  | 11,42 | 3,8902 | 0 1 1         |
| 36,0  | 14,89 | 2,9975 | 0 1 $\bar{1}$ |
| 67,0  | 17,31 | 2,5888 | 1 1 2         |
| 100,0 | 17,61 | 2,5460 | 1 1 $\bar{1}$ |
| 0,3   | 18,71 | 2,4012 | 0 1 2         |
| 0,6   | 18,80 | 2,3901 | 0 0 2         |
| 25,2  | 20,61 | 2,1882 | 1 2 2         |
| 15,5  | 22,62 | 2,0062 | 2 2 2         |
| 7,2   | 22,92 | 1,9778 | 0 2 2         |
| 18,8  | 23,12 | 1,9616 | 0 2 $\bar{1}$ |
| 0,7   | 24,08 | 1,8878 | 1 2 $\bar{1}$ |
| 0,1   | 25,60 | 1,7892 | 1 1 3         |
| 2,3   | 25,92 | 1,7621 | 1 1 $\bar{2}$ |
| 19,5  | 27,18 | 1,6862 | 1 2 3         |
| 5,3   | 27,44 | 1,6715 | 0 1 3         |
| 5,2   | 27,83 | 1,6499 | 2 2 3         |
| 6,0   | 28,33 | 1,6231 | 0 0 3         |
| 0,9   | 28,33 | 1,6231 | 2 2 $\bar{1}$ |
| 34,6  | 29,72 | 1,5537 | 0 2 3         |
| 38,5  | 30,00 | 1,5405 | 0 2 $\bar{2}$ |
| 16,0  | 31,48 | 1,4750 | 1 2 $\bar{2}$ |
| 16,7  | 31,52 | 1,4736 | 2 3 3         |
| 21,1  | 31,70 | 1,4658 | 1 3 3         |
| 8,3   | 32,13 | 1,4483 | 1 3 $\bar{1}$ |
| 11,4  | 32,17 | 1,4467 | 0 3 $\bar{1}$ |
| 0,1   | 34,13 | 1,3728 | 3 3 3         |
| 27,6  | 34,64 | 1,3550 | 1 1 4         |
| 0,6   | 34,64 | 1,3550 | 0 3 3         |

Nettointensitäten, Theta- und d-Werte der rhomboedrischen  
Bor-Arsen-Phase  $B_{12}(As_{1,77}B_{0,23})$  aus Einkristalldaten

| $I_n$ | Theta | d      | h k l         |
|-------|-------|--------|---------------|
| 51,4  | 9,09  | 4,8755 | 0 0 1         |
| 33,3  | 11,09 | 4,0044 | 1 1 1         |
| 25,8  | 11,15 | 3,8932 | 0 1 1         |
| 79,6  | 14,41 | 3,1595 | 0 1 $\bar{1}$ |
| 100,0 | 17,02 | 2,6315 | 1 1 2         |
| 89,9  | 17,04 | 2,6285 | 1 1 $\bar{1}$ |
| 2,7   | 18,25 | 2,4596 | 0 1 2         |
| 3,3   | 18,25 | 2,4596 | 0 0 2         |
| 61,2  | 20,36 | 2,2139 | 1 1 2         |
| 37,6  | 22,25 | 2,0342 | 2 2 2         |
| 26,6  | 22,38 | 2,0230 | 0 2 2         |
| 30,6  | 22,40 | 2,0213 | 0 2 $\bar{1}$ |
| 2,8   | 23,29 | 1,9481 | 1 2 $\bar{1}$ |
| 23,9  | 25,03 | 1,8206 | 1 1 3         |
| 22,9  | 25,07 | 1,8178 | 1 1 $\bar{2}$ |
| 29,1  | 26,65 | 1,7173 | 1 2 3         |
| 21,0  | 26,72 | 1,7131 | 0 1 3         |
| 4,3   | 27,37 | 1,6754 | 2 2 3         |
| 1,1   | 27,44 | 1,6715 | 2 2 $\bar{1}$ |
| 6,3   | 27,50 | 1,6681 | 0 0 3         |
| 40,9  | 29,02 | 1,5878 | 0 2 3         |
| 40,5  | 29,02 | 1,5878 | 0 2 $\bar{2}$ |
| 22,1  | 30,43 | 1,5208 | 1 2 $\bar{2}$ |
| 9,9   | 31,02 | 1,4946 | 2 3 3         |
| 8,1   | 31,11 | 1,4908 | 1 3 3         |
| 6,4   | 31,13 | 1,4899 | 1 3 $\bar{1}$ |
| 5,9   | 31,17 | 1,4882 | 0 3 $\bar{1}$ |
| 11,3  | 33,62 | 1,3912 | 3 3 3         |
| 27,0  | 33,80 | 1,3846 | 1 1 4         |
| 7,6   | 33,82 | 1,3839 | 0 3 3         |

Mischabscheidung von  $\alpha$ -rh. Bor und Antimon (Versuch 76)  
Literaturwerte aus Pulveraufnahmen

| Beobachtete Werte |       |       | Lit. $\alpha$ -rh. Bor (6) |     |               | Lit. Antimon (107) |     |       |
|-------------------|-------|-------|----------------------------|-----|---------------|--------------------|-----|-------|
| I                 | Theta | d     | d                          | I   | h k l         | d                  | I   | h k l |
| 3                 | 10,5  | 4,228 | 4,247                      | 45  | 1 1 1         |                    |     |       |
| 5                 | 10,9  | 4,073 | 4,066                      | 100 | 1 0 0         |                    |     |       |
| 1                 | 11,8  | 3,766 |                            |     |               | 3,753              | 25  | 0 0 3 |
| 1                 | 12,6  | 3,531 | 3,544                      | 2   | 1 1 0         | 3,538              | 4   | 0 1 1 |
| 10                | 14,3  | 3,118 |                            |     |               | 3,109              | 100 | 1 0 2 |
| 5                 | 17,7  | 2,533 | 2,545                      | 70  | 2 1 1         |                    |     |       |
| -                 | -     | -     | 2,479                      | 10  | 1 0 $\bar{1}$ |                    |     |       |
| 7                 | 20,0  | 2,252 |                            |     |               | 2,248              | 70  | 0 1 4 |
| -                 | -     | -     | 2,180                      | 4   | 2 2 2         |                    |     |       |
| 7                 | 21,0  | 2,149 |                            |     |               | 2,152              | 56  | 1 1 0 |
| -                 | -     | -     | 2,132                      | 4   | 2 1 0         |                    |     |       |
| 3                 | 21,4  | 2,111 | 2,111                      | 55  | 1 1 $\bar{1}$ |                    |     |       |
| -                 | -     | -     | 2,029                      | 2   | 2 0 0         |                    |     |       |
| 1                 | 23,4  | 1,939 |                            |     |               | 1,929              | 12  | 1 0 5 |
| 3                 | 24,3  | 1,871 |                            |     |               | 1,878              | 35  | 0 0 6 |
| 5                 | 25,8  | 1,769 |                            |     |               | 1,770              | 26  | 0 2 2 |
| 1                 | 27,6  | 1,663 | 1,666                      | 4   | 3 3 2         |                    |     |       |
| -                 | -     | -     | 1,634                      | 8   | 3 1 1         |                    |     |       |
| -                 | -     | -     | 1,603                      | 8   | 2 0 $\bar{1}$ |                    |     |       |
| 4                 | 29,5  | 1,564 |                            |     |               | 1,555              | 15  | 2 0 4 |
| 3                 | 31,4  | 1,478 | 1,482                      | 8   | 3 3 2         | 1,479              | 13  | 0 1 7 |
| 2                 | 32,4  | 1,437 | 1,438                      | 15  | 3 1 0         | 1,437              | 12  | 0 2 5 |
| 5                 | 32,7  | 1,426 | 1,424                      | 8   | 1 1 $\bar{2}$ | 1,416              | 63  | 1 1 6 |
| 4                 | 34,1  | 1,374 | 1,376                      | 8   | 3 3 1         | 1,368              | 67  | 2 1 2 |

Stickstoffhaltiges I-tetragonales Bor  
Literaturwerte für  $B_{48}B_{21}N_{1,81}$  aus Guinierdaten (85)

| $I_{ob.}$ | $\Theta_{ob.}$ | $d_{ob.}$ | $d_{Lit.}$ | $I_{Lit.}$ | h k l          |
|-----------|----------------|-----------|------------|------------|----------------|
| 1         | 7,25           | 6,104     | -          | -          | 1 1 0          |
| 5         | 10,15          | 4,372     | 4,366      | 5          | 0 1 1          |
| 7         | 10,30          | 4,308     | 4,300      | 7          | 0 2 0          |
| 8         | 11,35          | 3,914     | 3,897      | 8          | 1 1 1          |
| 5         | 14,50          | 3,076     | 3,070      | 6          | 1 2 1          |
| 1         | 16,40          | 2,728     | 2,717      | 2          | 1 3 0          |
| 4         | 17,55          | 2,555     | 2,551      | 7          | 0 0 2          |
| 3         | 18,00          | 2,491     | 2,503      | 5          | 0 3 1          |
| 10        | 18,65          | 2,409     | 2,400      | 10         | 1 3 1          |
| 6         | 20,90          | 2,159     | 2,161      | 6          | 2 3 1          |
| -         | -              | -         | 2,137      | 2          | 1 2 2          |
| 1         | 22,25          | 2,034     | 2,027      | 2          | 3 3 0          |
| -         | -              | -         | 1,955      | 1          | 2 2 2          |
| 1         | 23,60          | 1,924     | 1,929      | 3          | 1 4 1          |
| 2         | 24,10          | 1,886     | 1,888      | 4          | 3 3 1          |
| -         | -              | -         | 1,862      | 2          | 1 3 2          |
| 1         | 26,10          | 1,751     | 1,745      | 2          | 2 3 2          |
| -         | -              | -         | 1,677      | 2          | 0 1 3          |
| 2         | 28,00          | 1,641     | 1,641      | 3          | 1 1 3          |
| 3         | 28,20          | 1,630     | 1,631      | 6          | 0 5 1<br>3 4 1 |

Rhomboedrisches Borcarbid  $B_{13}C_2$   
Literaturwerte aus Pulveraufnahmen (108)

| $I_{ob.}$ | $\Theta_{ob.}$ | $d_{ob.}$ | $d_{Lit.}$ | $I_{Lit.}$ | h k l         |
|-----------|----------------|-----------|------------|------------|---------------|
| 3         | 9,8            | 4,53      | 4,53       | 3          | 1 0 0         |
| 4         | 10,9           | 4,07      | 4,06       | 4          | 1 1 1         |
| 7         | 11,7           | 3,80      | 3,81       | 7          | 1 1 0         |
| 4         | 15,9           | 2,81      | 2,83       | 3          | 1 0 $\bar{1}$ |
| 9         | 17,5           | 2,56      | 2,58       | 8          | 2 1 1         |
| 10        | 18,7           | 2,40      | 2,41       | 10         | 1 1 $\bar{1}$ |
| 2         | 19,5           | 2,31      | 2,31       | 1          | 2 1 0         |
| 4         | 26,5           | 1,72      | 1,73       | 3          | 3 1 1         |
| 2         | 28,1           | 1,64      | 1,65       | 1          | 3 2 1         |
| 4         | 30,7           | 1,51      | 1,52       | 2          | 3 0 0         |
| 5         | 31,9           | 1,46      | 1,47       | 3          | 3 2 0         |
| 5         | 32,1           | 1,45      | 1,45       | 3          | 3 3 2         |
| 5         | 33,0           | 1,41      | 1,41       | 3          | 2 0 $\bar{2}$ |
| 4         | 34,8           | 1,35      | 1,35       | 2          | 3 3 3         |
| 4         | 35,2           | 1,34      | 1,34       | 2          | 3 1 $\bar{1}$ |
| 1         | 36,5           | 1,30      | 1,30       | 1          | 4 2 2         |
| 3         | 37,2           | 1,27      | 1,27       | 2          | 4 1 1         |
| 2         | 39,7           | 1,21      | 1,20       | 1          | 2 2 $\bar{2}$ |

Kubisches Borphosphid BP  
Literaturwerte aus Pulverdaten (109)

| $I_{\text{ob.}}$ | $\Theta_{\text{ob.}}$ | $d_{\text{ob.}}$ | $d_{\text{Lit.}}$ | $I_{\text{Lit.}}$ | h k l          |
|------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| 10               | 17,1                  | 2,619            | 2,62              | 100               | 1 1 1          |
| 5                | 19,9                  | 2,263            | 2,27              | 25                | 2 0 0          |
| 6                | 28,7                  | 1,604            | 1,604             | 30                | 2 2 0          |
| 6                | 34,2                  | 1,370            | 1,368             | 20                | 3 1 1          |
| 2                | 35,9                  | 1,314            | 1,310             | 4                 | 2 2 2          |
| 2                | 42,6                  | 1,138            | 1,135             | 4                 | 4 0 0          |
| 3                | 47,5                  | 1,045            | 1,041             | 6                 | 3 3 1          |
| 1                | 49,2                  | 1,017            | 1,015             | 4                 | 4 2 0          |
| 3                | 56,0                  | 0,929            | 0,926             | 6                 | 4 2 2          |
| 4                | 61,7                  | 0,877            | 0,873             | 12                | 5 1 1<br>3 3 3 |
| 1                | 73,7                  | 0,802            | 0,802             | 4                 | 4 4 0          |

12 Literaturverzeichnis

- (1) L. SOSNOWSKI, Electron Technology 3, (1/2) 15 (1970).
- (2) J.L. HOARD und R.E. HUGHES in "The chemistry of boron and its compounds" Seite 25 f, (Herausgeber E.L. Muetterties), John Wiley and Sons, Inc. New York (1967).
- (3) H.C. LONGUETT-HIGGINS und M. de V. ROBERTS, Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A 230, 110 (1955).
- (4) W.N. LIPSCOMB und D. BRITTON, J.Chem.Phys. 33, 275 (1960).
- (5) L.V. McCARTY, J.S. KASPER, F.N. HORN, B.F. DECKER und A.E. NEWKIRK, J.Am.Chem.Soc. 80, 2592 (1958).
- (6) B.F. DECKER und J.S. KASPER, Acta Cris. 12, 503 (1959).
- (7) P. RUNOW, J.Mat.Science 2, 499 (1972).
- (8) E. AMBERGER und W. DIETZE, Z.anorg.allgem.Chemie 332, 131 (1964).
- (9) A. JOLY, Compt rend. 97, 456 (1883).
- (10) R.R. RIDGWAY, Trans.Am.Electrochem.Soc. 66, 117 (1934).
- (11) G.S. ZHDANOV und N.G. SEVAST'YANOV, Comt.rend.acad.sci. USSR 32, 432 (1941).
- (12) H.K. CLARK und J.L. HOARD, J.Am.Chem.Soc. 65, 2115 (1943).
- (13) A.C. LARSON und D.T. CROMER, 9th. Intern.Congr.Crystallogr. Kyoto, Japan (1972).
- (14) K.H. KOSSOBUTZKI, Dissertation Universität Bonn (1973).
- (15) D.E. SANDS und J.L. HOARD, J.Am.Chem.Soc. 79, 5582 (1957).
- (16) R.E. HUGHES, C.H.L. KENNARD, D.B. SULLENGER, H.A. WEAKLIEM, D.E. SANDS und J.L. HOARD, J.Am.Chem.Soc. 85, 361 (1963).
- (17) J.L. HOARD, D.B. SULLENGER, C.H.L. KENNARD und R.E. HUGHES J.Solid State Chem. 1, 268 (1970).
- (18) D.B. SULLENGER, Ph.D. Dissertation, Cornell University, Jthaka, New York (1969).
- (19) D. GEIST, R. KLOSS und H. FOLLNER, Electron Technology 3, (1/2) 109 (1970).
- (20) D. GEIST, R. KLOSS und H. FOLLNER, Acta Cryst. B 26, 1800 (1970).
- (21) R. MATTES, J. MAROSI und H. NEIDHARD, J.Less Common Metals 20, 223 (1970).
- (22) S. ANDERSSON und J.O. CARLSSON, Acta Chem.Scand. 24, 1791 (1970).
- (23) S. ANDERSSON und T. LUNDSTRÖM, Acta Chem.Scand. 22, 3103 (1968).
- (24) S. ANDERSSON und T. LUNDSTRÖM, J.Solid State Chem. 2, 603 (1970).
- (25) J.O. CARLSSON und T. LUNDSTRÖM, J.Less Common Metals 22, 317 (1970).
- (26) P.M. KUNZMANN, Dissertation Cornell University, USA (1973).

- (27) A.W. LAUBENGAYER, D.T. HURD, A.E. NEWKIRK und J.L. HOARD  
J.Am.Chem.Soc. 65, 1924 (1943).
- (28) J.L. HOARD, R.E. HUGHES und D.E. SANDS, J.Am.Chem.Soc. 80,  
4507 (1958).
- (29) J.L. HOARD, S. GELLER und R.E. HUGHES, J.Am.Chem.Soc. 73,  
1892 (1951).
- (30) J.L. HOARD und R.E. HUGHES in Zitat 2 Seite 40 ff.
- (31) E. AMBERGER und K. PLOOG, J.Less Common Metals 23, 21 (1971).
- (32) K. PLOOG und E. AMBERGER, J.Less Common Metals 23, 33 (1971).
- (33) E. AMBERGER und H. SCHMIDT, Zeitschrift Naturforschung  
26 b, (7) 641 (1971).
- (34) K. PLOOG, H. SCHMIDT, E. AMBERGER, G. WILL und K.H.  
KOSSOBUTZKI, J.LessCommon Metals 29, 161 (1972).
- (35) N.F. DECKER und J.S. KASPER, Acta Cryst. 13, 1030 (1960).
- (36) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chemie 306, 266 (1961).
- (37) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chemie 321, 212 (1963).
- (38) H.J. BECHER und H. NEIDHARD, Acta Cryst. B 24, 280 (1968).
- (39) M. PIGON, P. PICHAT und J. CUEILLERON, Compt.Rend. 258,  
(24) 5877 (1964).
- (40) H. BESSON, Compt.Rend. 113, 78 (1891).
- (41) H. MOISSAN, Compt.Rend. 113, 726 (1891).
- (42) P. PROPPER und T.H. INGLES, Nature 179, 1075 (1957).
- (43) J.A. PERRI, S.LA PLACA, B. POST, Acta Cryst. 11, 310 (1958).
- (44) R.C. VICKERY, Nature 184, 268 (1959).
- (45) F.V. WILLIAMS und R.A. RUEHRWEIN, J.Am.Chem.Soc. 82, 1330  
(1960).
- (46) P.E. GRAYSON, J.T. BUFORD und A.F. ARMINGTON, Electrochem.  
Technology 2, 338 (1965).
- (47) J. CUEILLERON und F. THEVENOT, Bull.Soc.Chim.France 1965  
(2) 402.
- (48) Consortium f. elektrochem. Industrie DOS 1542649 (1970).
- (49) M.I. WAWI, N. FUJITA und K.KAWABE, Japan J.Appl.Phys. 10,  
1746 (1971).
- (50) R.I. STEARNS und P.E. GREENE, J.electrochem.Soc. 112, 1239  
(1965).
- (51) B.D. STONE, Monsanto Chemical Company US 3 009 780 (1964).
- (52) T.L. CHU, J.M. JACKSON und R.K. SMELZER, J. Electrochem.  
Soc. 120, (6) 802 (1973).
- (53) E.S. GREINER und J.A. GUTOWSKI, J.Appl.Phys. 30, 1842 (1959).
- (54) V.I. MATCOVICH, Acta Cryst. 14, 93 (1961).
- (55) B.A. GRUBER, Monsanto Chemical Company, DAS 1 128 841 (1962).
- (56) B.A. GRUBER, Monsanto Chemical Company, US 3 260 571 (1966).

- (57) PENG-NIEN-CHAO und CHIN-CHI-MO, K'o Hsueh T'ung Pao 1963 (11) 53; zitiert CA. 60, 10198c.
- (58) L. PERET, J.Am.Ceram.Soc. 47, (1) 44 (1964).
- (59) R.A. BURMEISTER und P.E. GREENE, Trans.Met.Soc.AIME 239, 408 (1967).
- (60) M. TAGIKAWA, M. HIRAYAMA und K. SHOHNO, Jap.J.Appl.Phys. 12, (10) 1504 (1973).
- (61) L.H. SPINAR und C.C. WANG, Acta Cryst. 15, 1048 (1962).
- (62) V.I. MATCOVICH, J.Am.Chem.Soc. 83, 1804 (1961).
- (63) S.LA PLACA und B. POST, Planseeber.Pulvermet. 2, 109 (1961).
- (64) J.L. HOARD in Zitat 9 Seite 65 f.
- (65) P. COPPENS und W.C. HAMILTON, Acta Cryst. A 26, 71 (1970).
- (66) J. ECONOMY, V.I. MATCOVICH und R.F. GIESE, Zeitschrift Kristallographie 122, 248 (1965).
- (67) H. MOISSAN, Compt.Rend. 114, 619 (1892).
- (68) F.V. WILLIAMS, Monsanto Chemical Company, GER 1109655 (1958).
- (69) J. CUEILLERON und F. THEVENOT, Bull.Soc.Chim.France, 1965 (10) 2739.
- (70) J. CUEILLERON und F. THEVENOT, Bull.Soc.Chim.France, 1966 (9) 2763.
- (71) T.L. CHU und A.E. HYSLOP, J.Appl.Phys. 43, (2) 276 (1972).
- (72) Z.S. MEDVEDEVA und G.D. MITKINA in "Theses of the all-union Conference on Semiconduktive Compounds", Leningrad 1961.
- (73) A.F. RADCHENKO, Z.S. MEDVEDEVA, A.V. BALNEV und V.A. KRENEV, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Neorg.Mat. 8, (4) 767 (1972).
- (74) F.V. WILLIAMS, Monsanto Chemical Company, US 3341296 (1965).
- (75) Y. OSUGI, K. SHIMIZU und Y. TANAKA, Proc.Japan.Acad. 42, (1) 48 (1966).
- (76) A.A. ELISEEV, A.A. BABITSYNA und Z.S. MEDVEDEVA, Russ.J. Inorg.Chem. 9, (5) 633 (1964).
- (77) E.V. CLOUGHERTY und L. KAUFMANN, U.S. Govt.Res.Develop.Rep.
- (78) C.P. TALLEY, S.LA PLACA und B. POST, Acta Cryst. 13, 235 (1960).
- (79) K. PLOOG, Dissertation Universität München, 1970.
- (80) P.M. SKARSTAD, Dissertation Cornell University, USA (1972).
- (81) D.B. SULLENGER, K.D. PHIPPS, P.W. SEABOUGH, C.R. HUDGENS, D.E. SANDS und E.S. CANTRELL, Science 163, 935 (1969).
- (82) S.M. RICHARDS und J.S. KASPER, Acta Cryst. B 25, 237 (1969).
- (83) R. NASLAIN, J. ETourneau und J.S. KASPER, J.Solid State Chem. 3, 101 (1971).
- (84) W. DIETZE, Dissertation Universität München, 1964.
- (85) H. SCHMIDT, Dissertation Universität München, 1972.
- (86) B.G. BAGLEY, Nature 208, 674 (1965).

- (87) T. SUGAYA und O. WATANABE, J.Phys. D 6, L 125 (1973).
- (88) K. POLBORN, Acta Cryst., im Druck (1974).
- (89) H. BRAUNE und W. TIEDJE, Z.anorg.Chem. 152, 49 (1926).
- (90) K. POLBORN, Universität München, persönliche Mitteilung.
- (91) H. PALMER, carbon 1, 55 (1963).
- (92) C.A. BROWN und A.W. LAUBENGAYER, J.Am.Chem.Soc. 77, 3699 (1965).
- (93) R. NASLAIN, Inorg.Synthesis 12, 145 (1970).
- (94) D.R. STERN und L. LYND, J.Electrochem.Soc. 105, 676 (1958).
- (95) G.H. ELLIS in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Band 2, Analytische Methoden, 4.Aufl., Seite 208, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1953).
- (96) N. v.LORENZ, H. NEUBAUER, F. LÜCKER und W. SPENGLER in Fresenius-Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Quantitative Analyse, V. Hauptgruppe, Seite 33, Springer Verlag Berlin (1953).
- (97) L.W. WINKLER in L. Erdey: Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Band II, Seite 189, Akadémiai Kiado, Budapest (1964).
- (98) H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse, Oldenbourg-Verlag München (1962).
- (99) M.J. BUERGER in X-Ray Crystallography, Vol. I, Seite 93ff, John Wiley and Sons, New York, (1962).
- (100) Intern. Tabl. X-Ray Cristallography, Vol. I, Seite 13, Kynoch Press, Birmingham, England (1965).
- (101) M.J. BUERGER in Zitat 99, Seite 351-6.
- (102) M.J. BUERGER in Zitat 99, Seite 504.
- (103) Programm ANGSET von Alan Foust, adaptiert von H. VAHRENKAMP, Universität München.
- (104) Programme: H. SCHÄFER und C. RIEKEL, Universität München.
- (105) Programme: G. HUTTNER u.a., Technische Universität München.
- (106) K. SAGEL, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Seite 106ff, Springer Verlag, Berlin (1958).
- (107) ASTM-Kartei 5-562, Ref. SWANSON and FUYAT, NBS-Circular 539, Vol. III (1953).
- (108) R.D. ALLEN, J.Am.Chem.Soc. 75, 3582 (1953)
- (109) ASTM-Kartei 11-119, Ref. J. PERRI, Inst. of Brooklyn, New York, (1957).



## LEBENS LAUF

Am 22. Mai 1943 wurde ich als Sohn des Brauereiangestellten Adolf Rauh und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Dadlhuber in Schmidöd, Gemeinde Hubreith, Kreis Griesbach/Rottal geboren.

Von 1945 bis 1950 wohnte ich in Thambach, Gemeinde Reichertsheim, Kreis Wasserburg/Inn, wo ich 1949 mit dem Besuch der Volksschule begann. Nach dem Umzug meiner Eltern nach Stepperg, Kreis Neuburg/Donau besuchte ich die dortige Volksschule bis 1953 und trat dann in das humanistische Gymnasium in Neuburg ein, wo ich 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Im Oktober 1962 trat ich als Zeitsoldat bei der Bundeswehr ein und schied zwei Jahre später als Leutnant d.R. aus.

Im Wintersemester 1964/65 begann ich das Chemiestudium an der Universität München und legte im Juli 1970 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Dazwischen lag von Oktober 1967 bis Juni 1968 ein Studienjahr an der Universität Paris.

Von Oktober 1970 bis März 1971 führte ich unter der Anleitung von Prof. Dr. E. Amberger die Diplomarbeit durch, an die sich die Arbeiten an der vorliegenden Dissertation anschlossen.









